

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВА-
ТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

ТИТОВ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ В
ФОРМЫ ИЗ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ, ЗА СЧЕТ УСТРАНЕНИЯ ПРИГАРА И
УВЕЛИЧЕНИЯ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, профессор
С.П. Герасимов

МОСКВА, 2016 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	8
1.1.Технология изготовления художественных отливок в формы из холоднотвердеющих смесей	8
1.2.Составы ХТС, применяемые в художественном литье.....	10
1.3.Противопригарные покрытия, принимаемые для форм из ХТС.....	15
1.4.Заключение по первой части литературного обзора	18
1.5.Жидкотекучесть.....	19
1.6.Факторы, влияющие на жидкотекучесть сплава.....	20
1.7.Способы определения жидкотекучести	26
1.8.Сплавы, применяемые в художественном литье	32
1.9.Заключение по второй части литературного обзора	35
1.10. Заключение по анализу литературных данных.....	36
ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	38
2.1.Методика приготовления холоднотвердеющей смеси.....	38
2.2.Методика приготовления суспензии для получения противопригарного покрытия.....	39
2.3.Методика изготовления формы из ХТС с противопригарным покрытием для изготовления художественных отливок	39
2.4.Методика исследования прочности соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС	41
2.5.Методика выбора разделительных составов	42
2.6.Методика планирования эксперимента	43
2.7.Методика выплавки сплавов.....	49
2.8.Методика измерения жидкотекучести	51
2.9.Методика определения темпа кристаллизации.....	53
2.10. Методика металлографического анализа	56

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЕДИНЕНИЯ ПРОТИВОПРИГАРНОГО ПОКРЫТИЯ С ФОРМОЙ ИЗ ХТС	57
3.1. Выбор состава противопригарного покрытия.....	58
3.2. Исследования механизма взаимодействия противопригарного покрытия с формой из ХТС	59
3.3. Исследование разделительных составов	63
3.4. Опробование технологии нанесения противопригарного покрытия на поверхность формы из ХТС	66
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ СПЛАВОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХУДОЖЕСТВЕННОМ ЛИТЬЕ	71
4.1. Разработка установки для определения жидкотекучести медных сплавов методом вакуумного всасывания.....	71
4.2. Исследование влияния небольших добавок легирующих элементов на жидкотекучесть меди	75
4.3. Исследование жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4	78
4.4. Исследование жидкотекучести нейзильбера МНЦ15-20.....	92
4.5. Исследование жидкотекучести художественной бронзы БрО6Ц6С2х	99
ГЛАВА V. СРАВНЕНИЕ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ ИССЛЕДОВАННЫХ СПЛАВОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК В ФОРМЫ ИЗ ХТС	106
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени для производства крупных художественных отливок использовались кусковые формы из песчаноглинистых смесей (ПГС). Такие формы состояли из отдельных кусков, которые последовательно удалялись, чтобы извлечь модель, а затем собирались в обратном порядке. Это давало возможность изготавливать изделия самой разнообразной конфигурации и размеров, однако, получение отливок зачастую требовало десятка и более кусков. Это существенно увеличивало трудоемкость работ и вызывало появление облоя на отливке по их стыкам, что снижало качество изделия. В настоящее время вместо ПГС все чаще применяют холоднотвердеющие смеси (ХТС). Это позволяет получать отливки массой до нескольких тонн, размерная точность и чистота поверхности которых выше, чем при литье в формы из ПГС [1]. Формы из ХТС не требуют сушки и прокалки, а также легко выбиваются, что значительно упрощает и сокращает время изготовления отливок, а отработанная смесь может частично использоваться вторично, что уменьшает затраты на производство [2]. Поэтому изготовление отливок в формы из ХТС находит широкое применение при производстве художественных отливок.

Однако, использование форм из ХТС для получения тонкостенных отливок из сплавов, применяемых для художественного литья (латуни, бронзы и нейзильбера) затруднено тем, что их невозможно подогреть перед заливкой, как, например, при литье по выплавляемым моделям. Поэтому для повышения качества, следует увеличивать жидкотекучесть этих сплавов, за счет изменения их состава. Т.к. современные предприятия, изготавливающие художественные отливки в основном используют готовые сплавы, поставляемые с завода изготовителя, их состав должен соответствовать ГОСТ. В литературе нет данных о влиянии легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть медных сплавов применяемых в художественном литье, что делает эту работу актуальной.

Другим существенным недостатком форм из ХТС является пригар. Для его устранения используют противопопригарные покрытия, которые наносятся на по-

верхность формы, но их применение в той или иной степени искажает её рельеф. Искажение рельефа можно устранить, если противопригарное покрытие будет нанесено на поверхность модели, а затем соединено с формой из ХТС. В качестве такого противопригарного покрытия возможно использовать суспензию на основе этилсиликата, которая должна быть прочно соединена с формой из ХТС.

Цель работы

Обеспечить прочное соединение противопригарного покрытия на основе этилсиликата с формой из ХТС, а также снизить толщину стенки художественной отливки за счет увеличения жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Исследовать процесс взаимодействия этилсиликата с компонентами входящими в состав смолы ХТС.
- Разработать установку измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, которая бы учитывала особенности плавки сплавов на основе меди, позволяющую повысить точность и чувствительность результатов измерения.
- Установить характер влияния содержания легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть и формозаполняемость кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.
- Провести опробование полученных результатов в производственных условиях при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС.

Научная новизна

1. На основании теоретических данных о взаимодействии фурфуролового спирта с силоксанами предложен механизм соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС, который связан с образованием переходного слоя за счет реакции переэтерификации между фурфуроловым спиртом связующего и полиэтоксисилоксаном суспензии. В результате этой реакции суспензия смачивает

песок, что обеспечивает прочное соединение противопригарного покрытия и формы.

2. Показано, что добавка 0,6 – 0,8 % марганца в кремнистую латунь ЛЦ16К4 приводит к образованию интерметаллида Mn_3Si , что вызывает смещение максимума темпа кристаллизации в область ниже температуры начала линейной усадки сплава и улучшение его литейных свойств.

3. Установлено, что добавка 0,2 % Si или 0,5 % Al в нейзильбер МНЦ15-20 и совместная добавка 0,3 % Si и 0,3 % Mn в бронзу БрО6Ц6С2х снижает их теплопроводность на 20 – 30 %, что приводит к уменьшению величины темпа кристаллизации вблизи ликвидуса и улучшению литейных свойств сплавов.

Практическая значимость

1. В лабораторных и производственных условиях опробован способ нанесения противопригарного покрытия непосредственно на модель с последующим соединением его с формой из ХТС, что исключает искажение рельефа и предотвращает пригар. Это позволяет сократить производственный цикл изготовления крупных художественных отливок примерно в 2 раза.

2. Исследована и разработана методика определения жидкотекучести медных сплавов путём одновременного вакуумного всасывания в 2 кварцевые трубки с использованием современного измерительного оборудования, позволяющая получать данные со средним квадратичным отклонением 2,5%, что в 4 – 5 раз точнее, чем стандартная спиральная проба. Разработанный метод позволяет улавливать изменение жидкотекучести при добавлении в сплав от 0,1% масс легирующего компонента.

3. Предложены рекомендации по получению тонкостенных художественных отливок из сплавов кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х в формы из ХТС.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: на 8-ой международной научно практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2015г.); на 24-ом международном научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2016г.); на Всероссийской научно практической конференции «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху» (Москва, МАМИ, 2016г.), а также на научных семинарах кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС» (2013 – 2016 гг.).

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературных источников из 88 наименований. Общий объём работы составляет 123 страницы машинописного текста, включая 71 рисунок, 28 таблиц и 27 формул.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением методов планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

ГЛАВА I. ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Технология изготовления художественных отливок в формы из холодно-твердеющих смесей

Для получения художественной отливки в форму из ХТС используется модель из парафиностеариновой смеси, невысокая прочность которой достигается за счет введения различных добавок, таких как машинное масло, пушсало, церизин. Применение парафиностеариновой смеси дает возможность изготавливать пустотелые модели в гипсовые или виксинтовые формы, аналогично литью по выплавляемым моделям. Для этого на формообразующую поверхность гипсовой или виксинтовой формы кистью наносят слой жидкого модельного состава необходимой толщины. После затвердевания, не вынимая модель из формы, во внутреннюю полость засыпают ХТС, выполнив массивную знаковую часть. Затем форму устанавливают знаковой частью на плоскость (подмодельную плиту) (рис. 1), снимают часть гипсовой формы и, для того чтобы ХТС не прилипла к модели, наносят на её поверхность разделительный состав, состоящий из серебристого графита. Устанавливают опоку и в образовавшееся пространство засыпают ХТС, проводя незначительное уплотнение смеси. Когда первый кусок затвердеет, снимают следующую часть гипсовой формы и изготавливают второй кусок. Процесс продолжается до момента, пока последняя часть гипсовой формы не будет заменена на ХТС. Фиксацию кусков между собой обеспечивают с помощью «замков», которые отпечатываются с гипсовой формы.

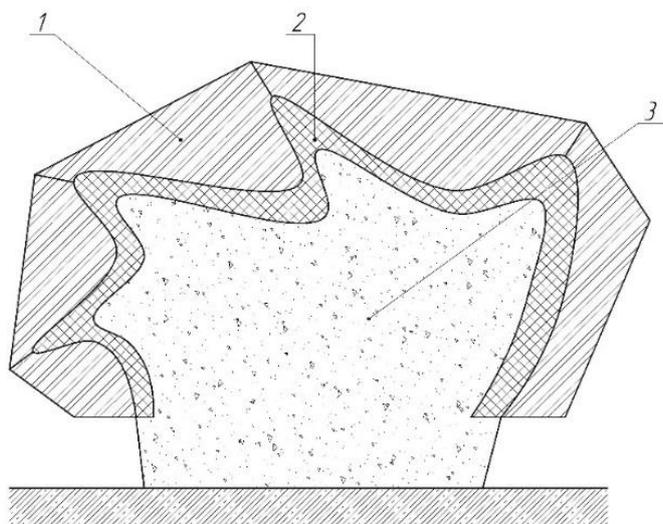


Рисунок 1 – Модель в гипсовой форме с заформованной внутренней полостью

1 – гипсовая форма; 2 – модель из парафиностеариновой смеси;

3 – часть формы из ХТС с массивной знаковой частью, выполняющая внутреннюю полость отливки.

После затвердевания всех кусков удаляют опоку и аккуратно разбирают форму. В местах поднутрений происходит поломка модели, т.к. её прочность ниже прочности ХТС. (рис. 2)

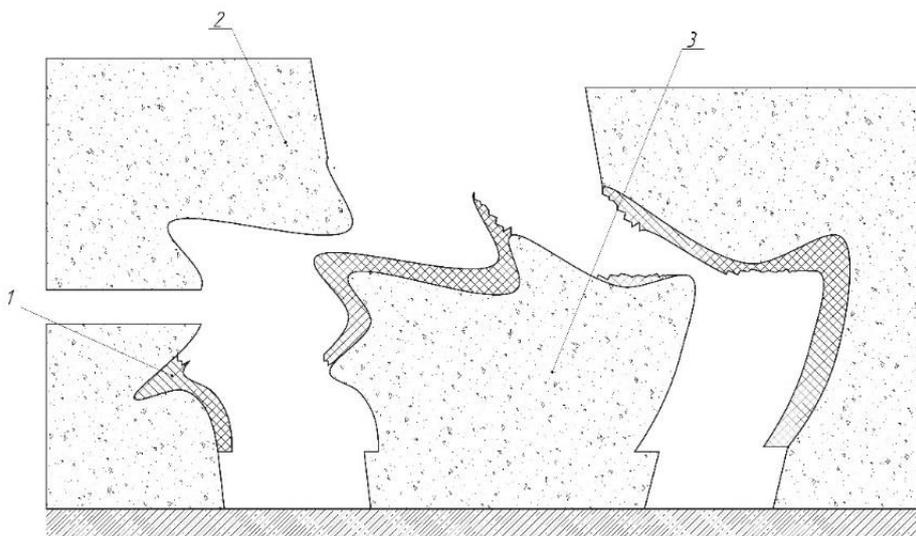


Рисунок 2 – Разобранная форма с поломанной моделью

1 – часть модели из парафиностеариновой смеси, оставшаяся в форме; 2 – часть формы из ХТС; 3 – часть формы из ХТС с массивной знаковой частью, выполняющая внутреннюю полость отливки.

Часть модели, оставшаяся на поверхности формы, вынимается, а более мелкие элементы, которые невозможно удалить механически, вытапливаются при помощи газовой горелки или промышленного фена. По плоскости разъёма кусков формы с помощью фрезы прорезают литниковые каналы. Рабочую поверхность каждого куска формы красят противопопригарным составом, сушат и собирают форму, склеивая куски между собой (рис. 3). После этого форма нагружается и готова под заливку.

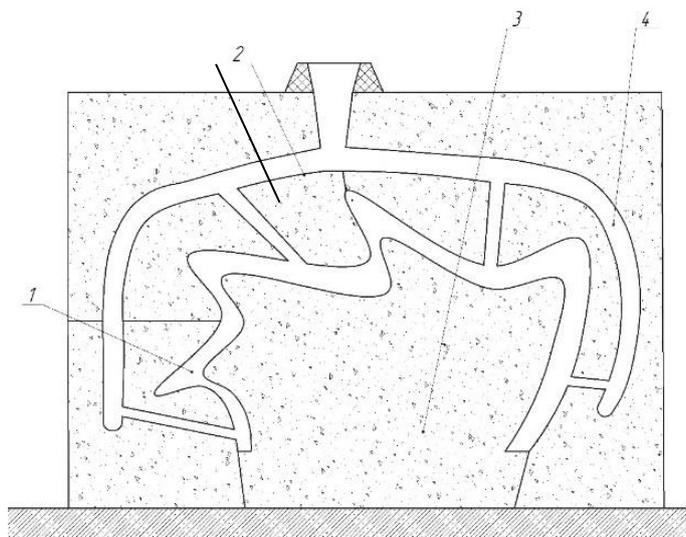


Рисунок 3 – Форма в сборе

1 – полость формы; 2 – часть формы из ХТС; 3 – часть формы из ХТС с массивной знаковой частью, выполняющая внутреннюю полость отливки; 4 – литниковая система.

1.2. Составы ХТС, применяемые в художественном литье

В настоящее время в России во многих литейных цехах, изготавливаются крупные художественные отливки в формы из ХТС. Наиболее часто для их приготовления используют смеси на карбаминофурановых, карбамидных или фенолофурановых смолах с различными кислотными отвердителями. По данным [3] такие смолы при воздействии с отвердителем переходят из жидкого состояния в твердое, образуя прочные полимерные связи.

Полимеризация карбаминофурановых и карбамидных смол определяется содержанием функциональных групп: две в молекуле метилмочевинны NH_2 и

CH_2OH (выделено скобками на рисунке 4 а) и три в молекуле фурфурилового спирта HC , CH_2OH и двойная связь $\text{C} = \text{C}$. Фрагмент сшитого полимера представлен на рисунке 4 б [9].

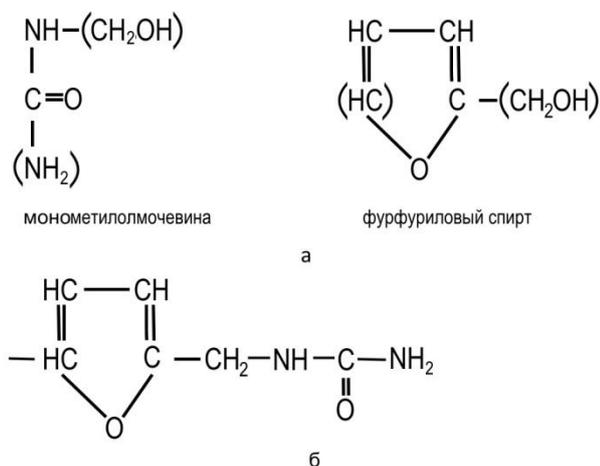


Рисунок 4 – Функциональные группы карбамидных и карбаминофурановых смол (а) и фрагмент сшитого полимера на их основе (б)

Полимеризация фенолофурановых смол основана на взаимодействии метиленовых групп фенольного олигомера CH_2OH и функциональных групп фурфурилового спирта HC , CH_2OH и двойная связь $\text{C} = \text{C}$ (выделено скобками на рисунке 5 а). Фрагмент сшитого полимера представлен на рисунке 5 б [9].

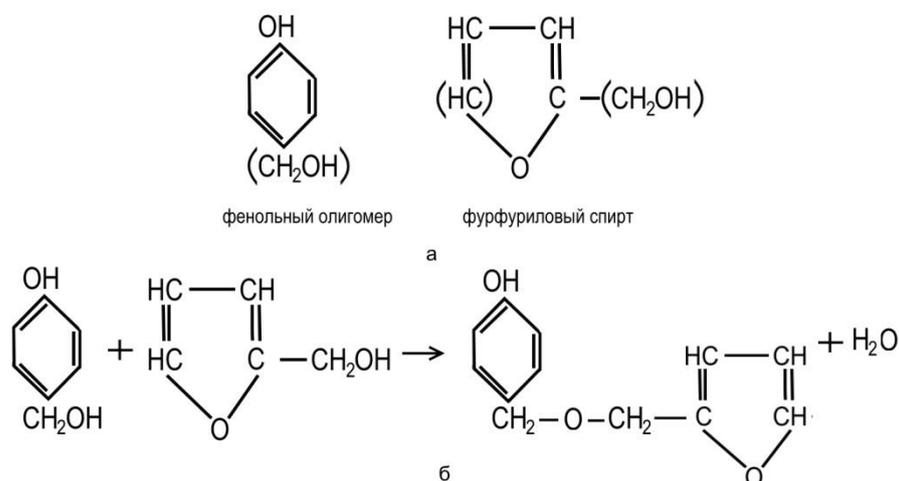


Рисунок 5 – Функциональные группы фенолофурановых смол (а) и фрагмент сшитого полимера на их основе (б)

ХТС, применяемые в художественном литье, должны обладать высокой прочностью, низкой осыпаемостью и длительным временем живучести. Эти свойства определяются типом используемой смолы, её соотношением с отвердителем и маркой песка.

Песок является наполнителем ХТС и имеет важное значение для свойств смеси. Применяются пески содержащие 0,2 – 0,5 % глины и не более 0,4 % примесей. Повышенное содержание глины приводит к поглощению части отвердителя, в результате чего он не взаимодействует со смолой, а примеси, такие как оксиды и соли щелочных и щелочноземельных металлов, взаимодействуя с отвердителем, частично нейтрализуют его. Это приводит к снижению прочности смеси и замедлению процесса отверждения. Также стоит отметить, что взаимодействие отвердителя с примесями может проходить с выделением газов, например, CO_2 , вызывая дефекты формы. Гранулометрический состав используемого песка также влияет на свойства смеси. По данным [4] увеличение размера зерна используемого песка от 0,16 до 0,315 мм приводит к возрастанию прочности смеси. Применение песков до 0,16 мм нецелесообразно, т.к. для сохранения того же уровня прочности смеси требуется использование большего количества связующего компонента, что ухудшает газопроницаемость. Использование песка больше 0,315 мм также вызывает уменьшение прочностных характеристик смеси.

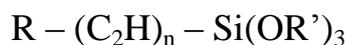
Решающее значение на свойства смеси оказывает тип используемой смолы и её соотношение с отвердителем. По данным [3 – 6] рекомендуемое соотношение: 1 – 1,2 % смолы к 0,3 – 0,8 % отвердителя. При таких концентрациях достигается оптимальное соотношение основных свойств смесей на карбамидных, карбамидофурановых и фенолофурановых смолах марок КФ65, М3, Fortolit КН-503 и БС40. Свойства смесей представлены в таблице 1. Отвердителем данных смол является ортофосфорная кислота, имеющая плотность $\rho = 1,56 – 1,59 \text{ г/см}^3$ [3]. При необходимости можно замедлить скорость отверждения, разбавив ортофосфорную кислоту водой до плотности $\rho = 1,40 – 1,45 \text{ г/см}^3$, либо уменьшить её содержание. Это позволяет увеличить живучесть смеси до 15 – 20 минут, но недостаточ-

ное количество отвердителя может привести к тому, что форма частично не затвердеет [5, 7, 10].

Таблица 1 – Характеристики смесей, приготовленных на различных смолах [3, 7]

Марка смолы	Класс смол	Тип отвердителя	Соотношение смолы и отвердителя		Прочность на растяжение, Н/см ²		Живучесть, мин (по технологической пробе)
			Смолы, % масс	Отвердителя, % масс	Через 1 час	Через 24 часа	
КФ65	карбаминофурановые	Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄	1 – 1,2	0,3 – 0,5	30	100 – 140	6 – 12
МЗ	карбамидная		1 – 1,1	0,3 – 0,4	25 – 35	70 – 90	5 – 10
Fortolit KH-503	фенолофурановая		1,2 – 1,4	0,6 - 1	310	400	7 – 12
БС40	карбаминофурановая		1 – 1,2	0,3 – 0,5	15 – 20	80 – 120	5 – 10

Для повышения термостойкости некоторые смолы модифицируют силановыми группами, что позволяет применять их для изготовления отливок из латуни и чугуна [8]. Силаны это класс кремнеорганических соединений с общей формулой:



где R – активная функциональная группа (амино-, эпокси-, фенокси-, и т.д.);

R' – алкильные радикалы (-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, и т.д.).

Механизм действия силанов основан на том, что они содержат две активные по своей природе группы атомов: за счет одной осуществляется взаимодействие со смолой (R), а другая обеспечивает высокую адгезию к песку (R'). Принцип действия силанов представлен на рисунке 6 на примере полимеризации модифицированной карбаминофурановой смолы.

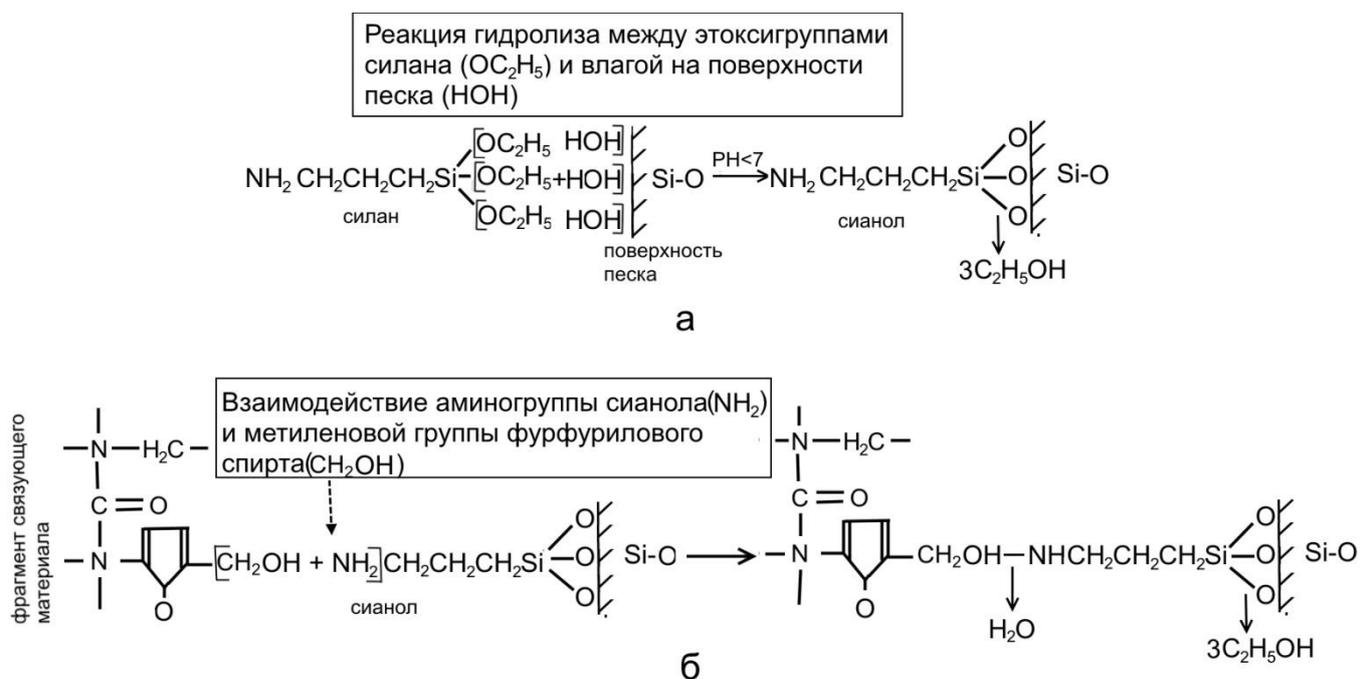


Рисунок 6 – Реакция полимеризации модифицированной силаном с карбамидофурановой смолы [84]

При контакте с песком силан вступает в реакцию гидролиза с влагой, содержащейся на его поверхности. В результате, в присутствии кислого катализатора на поверхности песка образуется слой сианола, который связан с ним химической связью -Si-O-Si- (рис. 6 а). Соединение сианола со смолой осуществляется за счет реакции дегидратации аминогруппы сианола (NH₂) и метиленовой группы фурфуроливого спирта (C₂H₅O) (рис. 6 б) [83]. В результате сианол выступает в роли моста между песком и смолой, что приводит к увеличению термостойкости смеси.

В таблице 2 представлены типы силанов применяемые для модифицирования различных смол для литейного производства.

Таблица 2 – Силаны применяемые в промышленности для модифицирования смол [83]

Тип силана и марка продукта	Структурная характеристика	Рекомендуемый тип смол
γ – аминопропилтриэтоксисилан (АМГ-9, А-1100, GF-93)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенолоформальдекидные, фенольные, карбамидофурановые
Фениламинометилдиэтоксисилан (АМ-2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенолоформальдекидные
γ – феноксипропилтриэтоксисилан(112-23)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенолоформальдекидные, фенолофурановые
γ – глицидоксипропилтриэтоксисилан	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенолоформальдекидные, фурановые
β – карбамидопропилтриэтоксисилан	$\text{NH}_2\text{OCNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенольные, карбамидофурановые
β – аминопропилметилтриэтоксисилан	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Фенольные, карбамидофурановые

1.3.Противопригарные покрытия, принимаемые для форм из ХТС

Одним из основных недостатков отливок, получаемых в формы из ХТС, является пригар. Он появляется из-за сильного перегрева поверхностного слоя формы, что приводит к её разупрочнению по причине выгорания смолы [5]. Часть металла, которая еще не успела закристаллизоваться, смачивает песок формы и, проникает в поры между зернами формовочной смеси [11]. Способы борьбы с пригаром при использовании форм из ХТС предусматривают нанесение на их поверхность различных защитных покрытий, называемых противопригарными.

Противопригарные покрытия состоят из огнеупорной составляющей, связующей добавки и растворителя. По типу применяемых растворителей все противопригарные краски можно разделить на 3 основные группы:

1. Твердеющие при тепловой сушке. В таких покрытиях растворителем является вода.
2. Самовысыхающие (растворителем являются органические летучие составы).
3. Самоотвердеющие водные системы, упрочнение которых происходит в естественных условиях. [5]

Для защиты отливок, изготавливаемых в формы из ХТС, от пригара в основном применяют краски второй группы, не содержащие воду, т.к. влага впитывается и приводит к потере прочности смеси. Растворителем таких составов являются изопропиловый спирт, ацетон, растворитель АПК, поливинилбутираль и др. В качестве огнеупорной составляющей в зависимости от сплава применяют различные мелкодисперсные наполнители, такие как пылевидный кварц, черный графит, тальк, дистен-силлиманит, циркон. В таблице 3 приведены некоторые составы противопопригарных покрытий, применяемые при производстве отливок в формы из ХТС.

Как видно из таблицы 3, плотность покрытий составляет от 1000 до 1900 кг/м³. По информации [5] толщина одного слоя противопопригарного покрытия с плотностью 1100 – 1500 кг/м³ и условной вязкостью не более 25 – 30 секунд составляет 300 – 500 мкм, а при двухслойном нанесении достигает 800 мкм. Слой противопопригарного покрытия такой толщины при нанесении на поверхность формы существенно искажает её рельеф, что отражается на качестве поверхности художественной отливки.

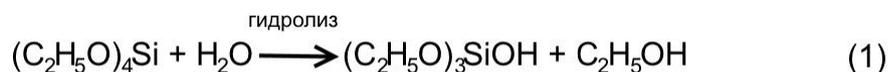
Таблица 3 – Самовысыхающие противопопригарные покрытия [5, 12-14]

№	Содержание компонента, %масс						Плотность покрытия, кг/м ³	Рекомендуемая область применения
	Графит	дистен-силлиманитовый концентрат	Цирконовый концентрат	Тальк	Поливинилбутираль	Растворитель АПК или этиловый спирт		
1	45,0	-	-	-	2,5	52,5	1100 - 1200	Отливки из чугуна и цветных сплавов
2	-	52,0	-	-	2,0	46,0	1350 - 1450	Стальные отливки
3	-	-	58,0	-	1,5	40,5	1750 - 1850	Стальные отливки
4	-	-	-	42,0	2,5	55,5	1080 - 1150	Отливки из чугуна и цветных сплавов
5	30,0	-	-	-	1,9	До требуемой плотности	1080 - 1100	Отливки из чугуна и цветных сплавов

Хорошими противопопригарными свойствами обладают покрытия, полученные в результате полимеризации суспензий на основе кремнеорганических соединений. В литейном производстве в основном применяются гидролизованные растворы этилсиликата. По данным [76] покрытия на их основе характеризуется высокой противопопригарной способностью, выдерживающие температуры до 1500 °С.

Этилсиликаты, применяемые в литейном производстве, представляют собой простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта с формулой

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (тетраэтоксисилан). Это соединение самопроизвольно гидролизуется в присутствии воды или атмосферной влаги. Процесс гидролиза заключается в замещении алкоксигруппы ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) на гидроксигруппы (OH^-). По данным [77 – 80] при частичном гидролизе по реакции (1) образуется этоксисилоксан ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOH}$).



Дальнейший гидролиз которого приводит к постепенному замещению всех алкокси групп и образованию кремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$), которое в процессе конденсации по реакции (2) образует твердый SiO_2 [81].



Процесс гидролиза и конденсации происходит медленно и может достигать 2 – 3 недель [82]. Поэтому для применения этилсиликатов в литейном производстве их частично гидролизуют и конденсируют в присутствии кислотного катализатора. Такие растворы получили названия «готовые связующие».

В настоящее время гидролизованные растворы этилсиликата широко применяется при изготовлении форм для литья по выплавляемым моделям. Отливки из медных сплавов полученные в такие формы имеют высокое качество поверхности без пригара и точно повторяют рельеф формы. Но механизм взаимодействия суспензии на основе готового связующего с компонентами входящими в состав ХТС (смола, отвердитель) не изучен.

1.4. Заключение по первой части литературного обзора

Применение форм из ХТС является наиболее перспективным способом изготовления крупных художественных отливок из сплавов для художественного литья: латуни, нейзильбера, бронзы. Однако возникновение пригара препятствует их широкому применению. Нанесение на поверхность формы слоя противопригарного покрытия традиционным способом, исключает взаимодействие металла и

формы, но искажает рельеф поверхности отливки. Поэтому для художественного литья необходим способ нанесения противопопригарного покрытия, который не искажал бы рельеф формы. Это возможно, если противопопригарное покрытие будет положено на модель, а затем нанесен наполнительный слой из ХТС. В качестве покрытия хорошо подходит суспензия, которая применяется при литье по выплавляемым моделям (ЛВМ). В этом случае качество поверхности и точность воспроизведения рельефа будет на уровне ЛВМ. В литературе отсутствует информация о подобных исследованиях, поэтому нужно изучить механизм соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС и разработать технологию его нанесения, которая бы обеспечивала его прочное соединение со слоем ХТС, и при этом легко отделялось от модели.

1.5. Жидкотекучесть

Как известно, толщина стенки художественной отливки имеет существенное значение для получения качественной поверхности. Это связано с тем, что на толстостенных отливках сильнее проявляется объёмная усадка, которая искажает рельеф. Поэтому для художественных сплавов важное значение имеют такие литейные свойства как формозаполняемость и жидкотекучесть, которые характеризуют способность металла заполнять тонкие сечения и точно воспроизводить рельеф формы [15, 16]. Недостаточная формозаполняемость и жидкотекучесть сплава вызывает возникновение такого брака как недолив, неслитина, неспай [17]. В особенности это проявляется при производстве отливок в формы из ХТС, поскольку в этом случае отсутствует возможность обеспечить заполнение тонких сечений за счет подогрева формы, как при литье по выплавляемым моделям. На предприятиях художественного литья в формы из ХТС брак, связанный с низкой жидкотекучестью сплавов может достигать 30%.

1.6. Факторы, влияющие на жидкотекучесть сплава

Жидкотекучесть и формозаполняемость сплавов зависят от большого количества факторов, которые условно можно разделить на две группы: внешние и внутренние. К первой группе относятся факторы, непосредственно не связанные со свойствами расплава, такие как конструкция и материалы формы, её температура, напор подаваемого металла и др. Внешние факторы зависят от технологического процесса изготовления отливки, поэтому при проведении испытаний жидкотекучести их необходимо стабилизировать, чтобы обеспечить равные условия для всех получаемых образцов. Во вторую группу входят факторы, присущие расплавленному металлу, это состав, температура, теплоёмкость, теплопроводность, вязкость, поверхностное натяжение, плотность, газонасыщенность, количество оксидных включений, и т.д.

В литературе присутствуют противоречивые данные о влиянии поверхностного натяжения и вязкости сплавов на жидкотекучесть и формозаполняемость. Некоторые авторы [18] считают, что эти факторы оказывают значительное влияние, связывая это со степенью смачивания расплавом материалов формы, т.к. чем меньше краевой угол смачивания между материалом формы и сплавом, тем лучше воспроизводится рельеф. На жидкотекучесть эти свойства оказывают влияние только при заливке очень узких каналов, диаметр которых не превышает 2,5 – 4 мм. Другие авторы [19 – 21] отмечают, что вязкость и поверхностное натяжение расплава оказывает влияние только на формозаполняемость. Жидкотекучесть же непосредственно не связана с этими свойствами, а определяется совокупностью теплофизических свойств металлов: теплотой кристаллизации, теплоемкостью и теплопроводностью. По их мнению, жидкотекучесть возрастает параллельно увеличению теплоты кристаллизации сплава и зависит от общего количества теплоты жидкого металла состоящего из теплоты перегрева выше точки плавления Q_1 и теплоты кристаллизации Q_2 . Теплота кристаллизации Q_2 составляет 80 – 90% от общей теплоты, поэтому этот параметр является решающим.

По данным [23] изменение теплопроводности сплава оказывает значительное влияние на жидкотекучесть, особенно это заметно проявляется при легировании чистой меди различными элементами в небольшом количестве. На рисунке 7 представлена зависимость жидкотекучести меди от содержания различных компонентов, таких как Sn, Zn, Ni, Al, Pb.

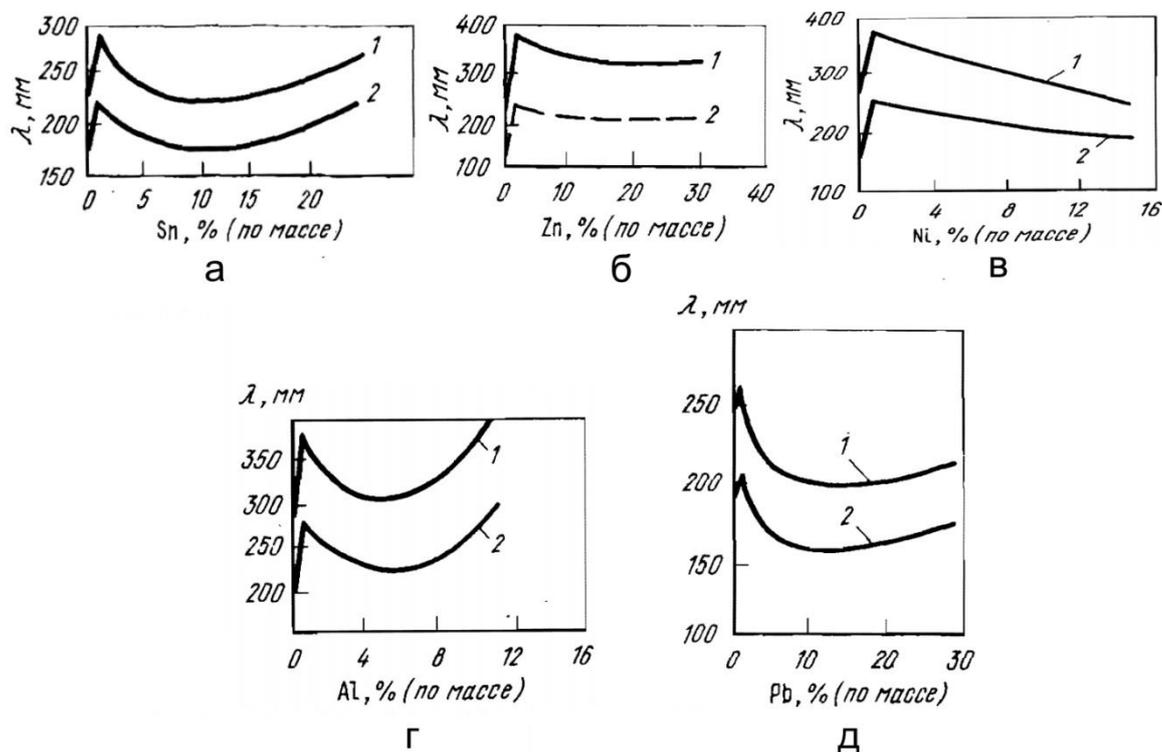


Рисунок 7 – Зависимость жидкотекучести меди от содержания Sn (а), Zn (б), Ni (в), Al (г) и Pb (д) по U - образной пробе [31, 32]

1 – литье в песчаные формы; 2 – литье в кокиль.

Как видно из рисунка б, при введении в чистую медь небольших количеств легирующего элемента (0,1 – 0,3 %масс) происходит возрастание жидкотекучести, а при увеличении его содержания – снижение. Это связано с резким уменьшением теплопроводности меди при малых концентрациях легирующего элемента. Дальнейшее легирование практически не влияет на теплопроводность, но приводит к расширению двухфазной области связанного с увеличением интервала кристаллизации, что приводит к снижению жидкотекучести. Такое явление наблюдалось авторами работ [23 – 25] только в медных сплавах.

Снижение жидкотекучести при увеличении интервала кристаллизации подтверждается авторами многих работ [20, 21, 27, 28], которые указывают на связь между положением сплава на диаграмме состояния и жидкотекучестью. Такая зависимость показана на рисунке 8 для сплавов системы Pb – Sn.

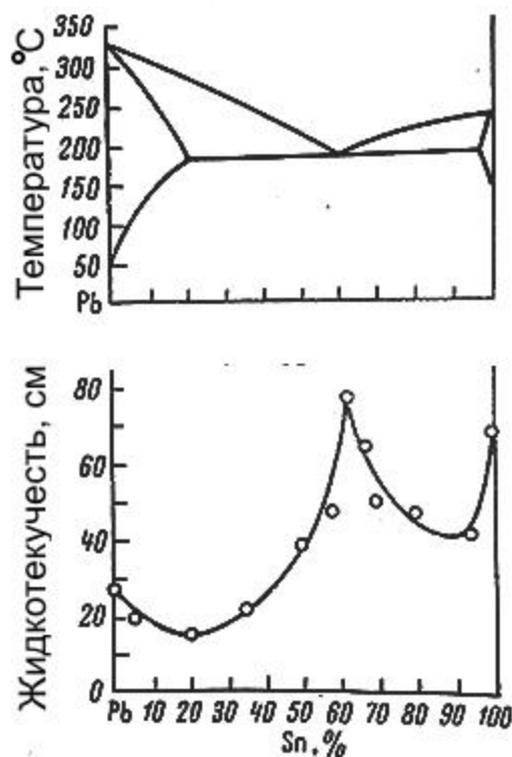


Рисунок 8 –Зависимость жидкотекучести сплавов системы Pb – Sn от положения на диаграмме состояния [29]

Как видно, лучшие показатели жидкотекучести соответствуют чистым металлам и сплавам эвтектического состава, а худшие сплавам имеющим наибольший интервал кристаллизации. Так, авторами [19 – 21] эта связь объясняется различной величиной двухфазной области при остановке потока металла. Они выделяют три различных типа этого процесса (рис. 9).

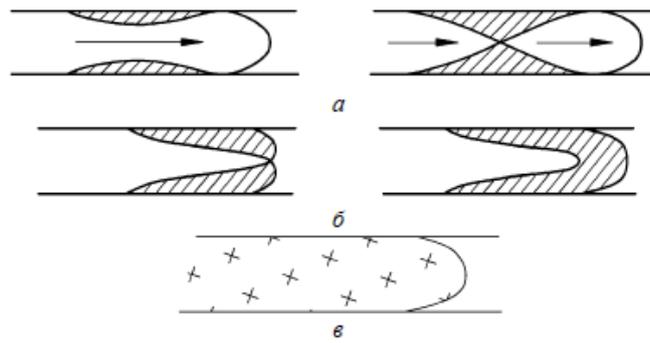


Рисунок 9 – Характеристики остановки потока металла при различной величине двухфазной области [30]

а – из-за замерзания канала; б – из-за образования пробки; в – из-за образования «пульпы».

Первый тип представлен на рисунке 9 а. Такое замерзание канала характерно для сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре: чистые металлы, химические соединения и эвтектические сплавы. Они имеют узкую двухфазную область. Фронт кристаллизации движется от стенок к центру. Вначале образуется корка твердой фазы на границе металла с формой, при этом расплав продолжает течь в оставшемся пространстве. При снижении температуры толщина корки увеличивается. Поток расплава останавливается в тот момент, когда канал полностью замерзнет. По разным данным [27] остановка потока происходит при выпадении 60 – 80 % твердой фазы. Однако, более поздние исследования [28] указывают на то, что достаточным для остановки потока является уже 8 – 14 % твердой фазы, а высокая жидкотекучесть объясняется тем, что выпадение большей части твердой фазы происходит на последних этапах кристаллизации.

Характер течения и остановки потока, представленный на рисунке 9 б происходит у сплавов с высокой температурой плавления и небольшим интервалом кристаллизации. Также как и у первого типа, двухфазная область этих сплавов узкая. Образующаяся на стенках твердая корка смывается более горячими порциями металла и вновь расплавляется. Из-за этого, смыкание корок происходит ближе к головной части потока, в результате чего образуется пробка. Так же, как и при первом типе, остановка происходит при 60 – 80 % твердой фазы.

Последний тип кристаллизации, представленный на рисунке 9 в, характерен для сплавов, обладающих широким интервалом кристаллизации. Такие сплавы имеют широкую двухфазную область. Затвердевание начинается с выпадения длинных равноосных кристаллов, вершины которых ломаются под действием потока металла и служат центрами кристаллизации. Это приводит к выпадению кристаллов по всему объему металла. Как отмечается в [15], равноосные кристаллы появляются, растут и плывут вместе с потоком, образуя твердожидкую «пульпу». Течение продолжается до тех пор, пока давления жидкого металла окажется не достаточным для преодоления сопротивления «пульпы». Для таких сплавов характерна небольшая жидкотекучесть. По данным [27] остановка потока в этом случае происходит уже при выпадении 20 – 35 % твердой фазы.

Стоит отметить, что такая связь диаграммы состояния и жидкотекучести характерна не для всех сплавов. Например, на рисунке 10, 11 представлены зависимости жидкотекучести сплавов системы Al – Mg и Al – Si от состава [29, 30].

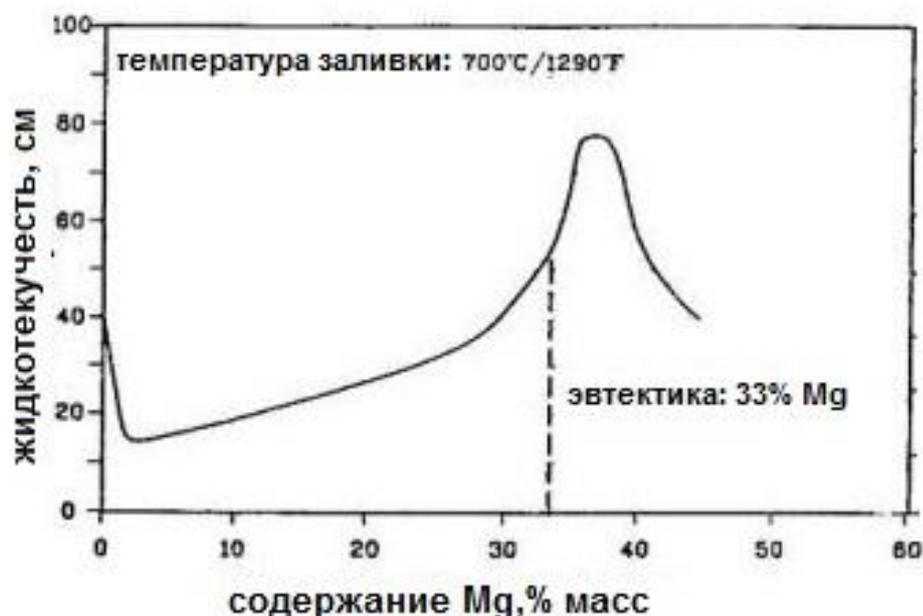


Рисунок 10 – Зависимость жидкотекучести Al от содержания Mg по спиральной пробе [29, 30]

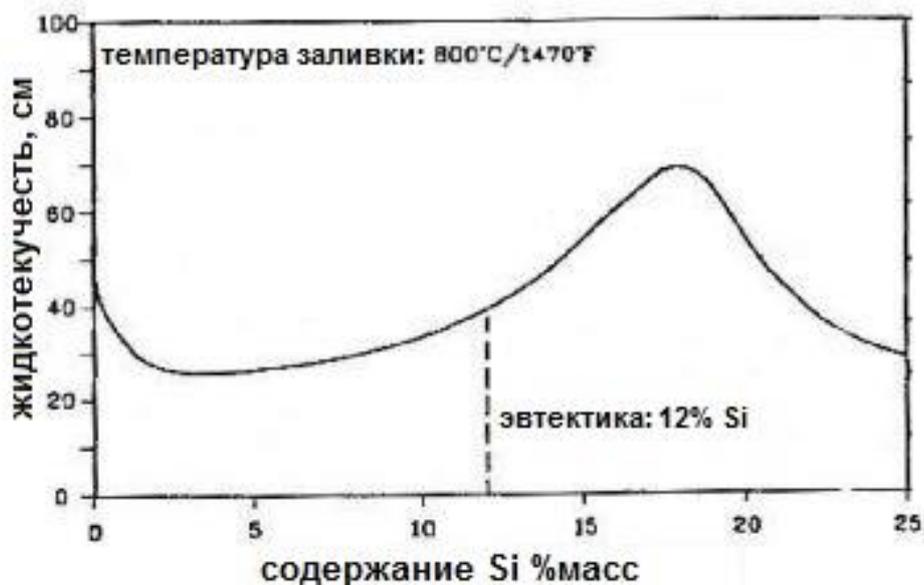


Рисунок 11 – Зависимость жидкотекучести Al от содержания Si по спиральной пробе [29, 30]

Как видно из рисунков 10 и 11, максимальное значение жидкотекучести соответствует не эвтектическому составу, а смещенно в заэвтектическую область. Это связано с высокой теплотой кристаллизации первично выделяющихся фаз Mg и Si, что подтверждает влияние количества теплоты кристаллизации на жидкотекучесть сплавов. Однако, большинство медных сплавов подчиняются зависимости, представленной на рисунке 8. За исключением чистой меди, легированной менее 1% масс.

На жидкотекучесть могут оказывать влияние интерметаллиды, которые образуются в процессе кристаллизации. По данным [31 – 33] интерметаллиды препятствуют течению расплава и снижают жидкотекучесть сплава, однако зачастую, образование интерметаллидов связано с выделением большого количества теплоты, поэтому нельзя однозначно определить степень их влияния на жидкотекучесть.

В литературе представлены различные мнения по поводу влияния размера зерна на жидкотекучесть. Так в работе [34] утверждается, что с уменьшением размера зерна во всех случаях жидкотекучесть снижается. Тогда как в работе [35]

отмечается связь между размером зерна и точкой образования твердого скелета сплава. Авторы утверждают, чем меньше размер зерна, тем ближе эта точка к температуре солидуса, в результате чего жидкотекучесть может увеличиваться. Данное явление требует дополнительного исследования.

1.7. Способы определения жидкотекучести

В зависимости от характера сплава, условий заливки и технологических возможностей применяют различные пробы, принцип действия которых основан на прекращении течения расплава в специальных каналах. Авторами [15] выделяется два основных вида таких каналов: сужающиеся и постоянного сечения.

К пробам, имеющим сужающиеся каналы, относятся клиновая и шариковая пробы. На рисунке 12 представлена одна из разновидностей клиновой пробы. Мерой жидкотекучести в ней служит расстояние (l) между вершиной клина и закругленной вершиной затвердевшего металла [36]. Клиновая проба применяется для определения как жидкотекучести, так и формозаполняемости, но из-за низкой воспроизводимости результатов, используется редко. Это связано со сложностью обеспечения одинаковых условий заполнения формы.

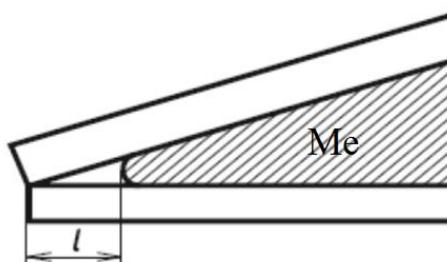


Рисунок 12 - Клиновая проба измерения жидкотекучести

Мерой жидкотекучести в шариковой пробе служит диаметр отверстия, образующегося в металле, затекающем в пространство между полусферой и касательной плоскостью. На рисунке 13 представлена такая проба, разработанная А.Г. Спасским [31].

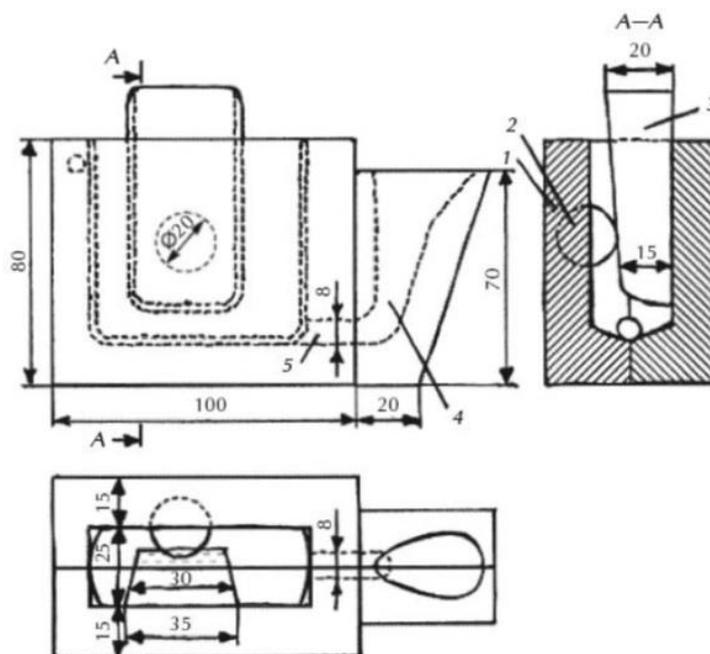


Рисунок 13 – Шариковая проба для определения жидкотекучести (по А.Г. Спасскому)
 1 – половина формы изложницы; 2 – шарик $\varnothing 20$ мм; 3 – клин; 4 – стояк; 5 – литниковый канал [31].

В металлическую форму 1 с вертикальным разъемом, через стояк 4 по литниковому каналу 5 в полость формы поступает металл, заполняет её и подтекает в пространство между планкой (клином) 3 и шариком 2 диаметром 20 мм, но не заполняет всё пространство, оставляя отверстие [36]. В зависимости от жидкотекучести металл по разному заполняет пространство между клином и шариком, образуя отверстие, диаметр которого является мерой как жидкотекучести, так и формозаполняемости.

Особенностью проб, имеющих сужающийся канал, является то, что прекращение течения происходит как вследствие кристаллизации, так и под действием сил поверхностного натяжения. Это позволяет оценивать не только жидкотекучесть, но и формозаполняемость, что важно для сплавов, используемых при изготовлении художественных отливок. Однако, в связи с низкой сходимостью результатов, эти пробы не нашли широкого применения.

Другой вид проб основан на прекращении течения расплава в длинном канале постоянного сечения. К ним относятся прутковая, спиральная, U – образная, лабиринтная и винтовая пробы. К этой же группе можно отнести пробы с не-

сколькими каналами разной толщины (диаметром), заполняемыми из общего стояка, например, звездообразную и «арфу», состоящих из горизонтальных каналов [12]. Из перечисленных проб с постоянным сечением канала наиболее распространены спиральная и U-образная пробы.

На рисунке 14 представлен общий вид спиральной пробы для определения жидкотекучести по методу Кюри [13]. Она получила наибольшее распространение среди проб с гравитационным заполнением. В соответствии с ГОСТ 16438 – 70 жидкотекучесть по такой пробе определяется путём заливки расплава в песчано-глинистые, сырые и сухие формы, а также в металлические формы.

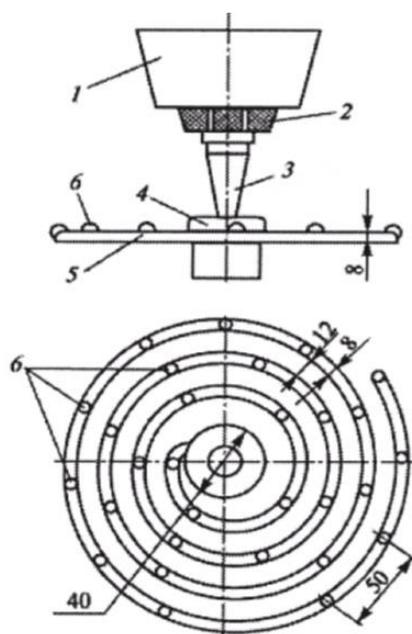


Рисунок 14 – Спиральная проба для определения жидкотекучести (проба Кюри)

1 – литниковая чаша; 2 – сетка (фильтр); 3 – стояк; 4 – зумпф; 5 – спиральный канал; 6 – выступы для удобства определения длины спирали.

Канал спиральной формы в сечении представляет трапецию с высотой 8 мм, шириной 8 мм вверху и 7 мм внизу. Характеристикой жидкотекучести сплава в данных условиях является длина спирали в миллиметрах. Небольшие выступы (6 на рис.12), нанесённые через каждые 50 мм, облегчают измерение длины заполненного металлом канала.

Заливка расплава осуществляется в литниковую чашу (1 на рис. 14), отверстие стояка в которой закрывается при помощи стопора. Когда зеркало металла в чаше успокаивается, стопор подрывается и расплав заполняет полость формы.

Преимуществом такой пробы является её компактность, она позволяет получить длинные прутки в сравнительно небольших по габаритам формах. Применение литниковой чаши (1 на рис.14) обеспечивает стабилизацию напора подаваемого расплава. Недостатком является невысокая сходимость результатов, которая составляет 10 – 15 %. Это связано с трудоемкостью стабилизации всех факторов, влияющих на жидкотекучесть.

На рисунке 15 представлена схема U-образной пробы для измерения жидкотекучести. В отличие от спиральной пробы, которая используется в основном для сплавов с высокой жидкотекучестью (для чугунов, силуминов и т. д.), U-образная проба применяется для сплавов, обладающих относительно низкой жидкотекучестью (для высоколегированных сталей, жаропрочных и тугоплавких металлов и сплавов) [36]. При заливке этой пробы обеспечивается стабилизация напора аналогично спиральной пробе. Характеристикой жидкотекучести в U-образной пробе является длина заполнившейся части вертикального канала диаметром 6 мм, выраженная в миллиметрах. U-образная проба имеет те же недостатки, что и спиральная проба: низкая сходимость результатов, трудоемкость, стабилизация температуры формы и напора.

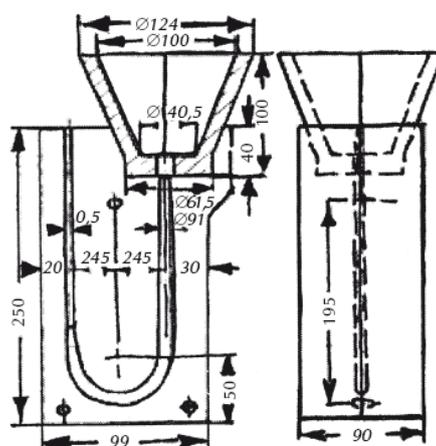


Рисунок 15 – U-образная проба для определения жидкотекучести (Нехендзи – Самарин)

[36]

Также стоит отметить пробу с несколькими каналами разной толщины (диаметра). Такая проба позволяет оценить способность металла заполнять тонкие сечения полости формы, что важно для художественных отливок. Форма может быть выполнена из песчаноглинистой смеси или металла. Заполнение каналов происходит аналогично спиральной пробе. Схема представлена на рисунке 16.

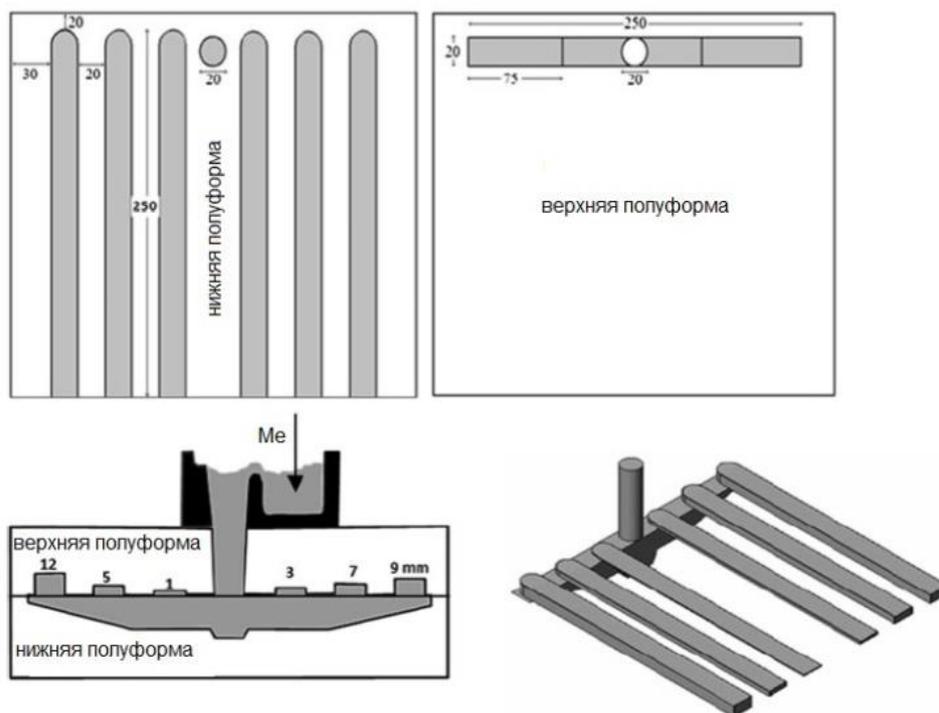


Рисунок 16 – Проба с несколькими каналами разной толщины [38]

Отдельно следует выделить метод определения жидкотекучести вакуумным всасыванием. За последнее время появился ряд работ, использующих такой метод определения жидкотекучести. По данным [37-44] он отличается высокой схожимостью результатов и чувствительностью. Этот метод был разработан в 1955г. Ю.А. Нехендзи. Схема установки представлена на рисунке 17.

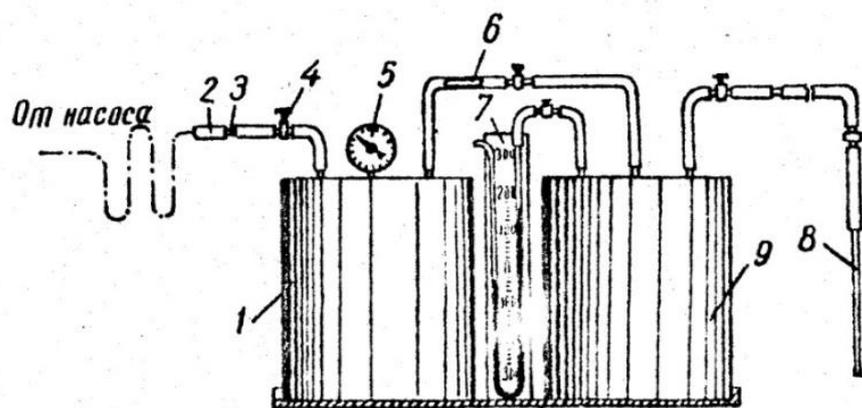


Рисунок 17 – Схема установки определения жидкотекучести вакуумным всасыванием (1955г. Ю.А. Нехендзи) [45]

1 – аккумулятор вакуума; 2 – шланг из вакуумной резины; 3 – узел разъема; 4 – краник стеклянный; 5 – вакуумметр; 6 – металлический капилляр; 7 – открытый ртутный манометр; 8 – кварцевая трубка; 9 – резервуар для рабочего вакуума.

В резервуаре 9 создается и постоянно поддерживается заданное разрежение (рабочий вакуум), необходимое для всасывания металла в кварцевую трубку 8. Разница между атмосферным давлением и давлением в резервуаре определяется ртутным манометром 7. В процессе работы в резервуаре повышается давление, которое восстанавливается благодаря более глубокому вакууму, создаваемому в резервуаре форвакуумным насосом [44].

Методика определения жидкотекучести вакуумным всасыванием предусматривает погружение кварцевой трубки в жидкий металл и выдержку в нем в течение 10 – 15 секунд, для того, чтобы металл, находящийся внутри трубки, выровнялся по температуре с металлом всей ванны. После такой выдержки, открывается канал, соединяющий полость трубки с полостью сосуда (в котором создано определенное разрежение), и происходит всасывание металла на определенную высоту, характеризующую жидкотекучесть. Как указывается в [45], хорошую воспроизводимость результатов обеспечивает двойной замер, когда одновременно погружали в металл по две кварцевые трубки, соединенные со шлангом посредством разветвленной вилки из медных трубок.

В настоящее время существует несколько разновидностей такого способа измерения жидкотекучести. В зарубежных аналогах используется кварцевая труб-

ка с загнутым концом. Схема такой установки представлена на рисунке 18. Использование согнутой с одного конца кварцевой трубки позволяет уменьшить влияние плотности расплава на результаты измерений. Авторами [38, 39], использующими такой вид установки отмечается высокая сходимость результатов и чувствительность метода к изменениям состава сплава. Данных по одновременному измерению жидкотекучести двумя загнутыми трубками в литературе не приводится.

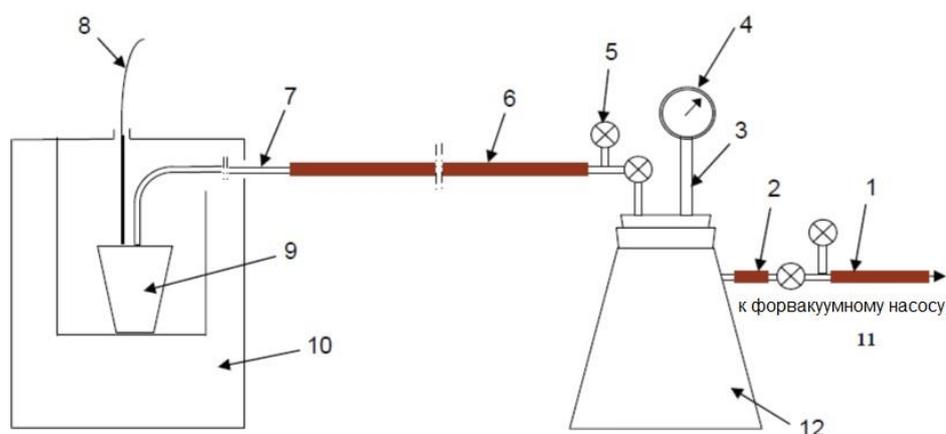


Рисунок 18 – Схема зарубежного аналога установки определения жидкотекучести вакуумным всасыванием [38, 39]

1, 2, 3, 6 – вакуумные шланги; 4 – вакуумметр; 5- переключатель; 7 – кварцевая трубка; 8 – термопара; 9 – графитовый тигель; 10 – печь сопротивления; 11 – форвакуумный насос; 12 – резервуар.

1.8. Сплавы, применяемые в художественном литье

В художественном литье высоко ценятся сплавы, позволяющие имитировать цвет драгоценных металлов, таких как золото и серебро. Яркими представителями этой группы являются кремнистая латунь ЛЦ16К4, нейзильбер МНЦ15-20 и бронза БрО6Ц6С2х. Их широкое использование для изготовления художественных отливок обусловлено не только цветовыми характеристиками, но и высокими технологическими свойствами.

На рисунке 19 представлен изотермический разрез диаграммы состояния Cu – Zn – Si. Кремнистая латунь (точка «1» на рис. 18) находится в области первич-

ной кристаллизации α твердого раствора на основе меди и имеет однофазную структуру. Интервал кристаллизации сплава составляет 40 °С. Кремний увеличивает технологические характеристики при литье, а также снижает угар цинка [46 – 51].

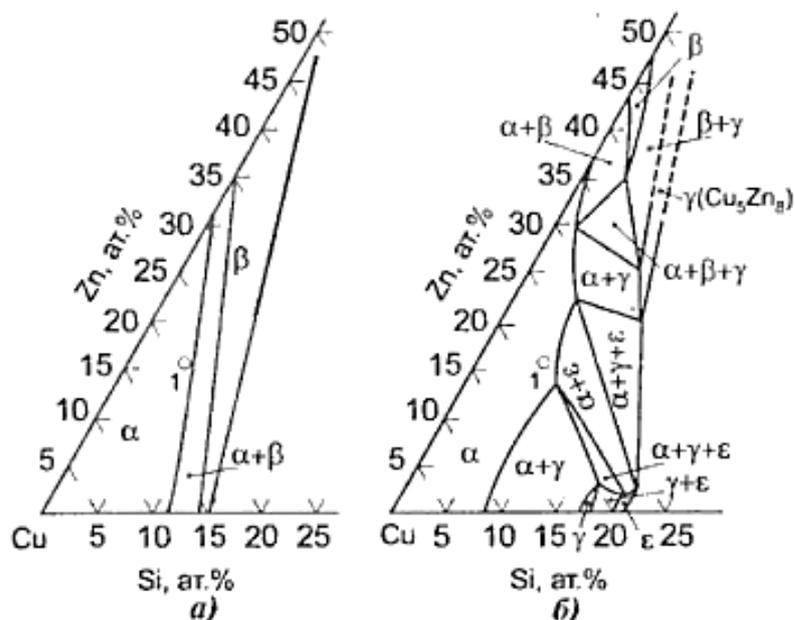


Рисунок 19 - Изотермические разрезы диаграммы состояния Cu-Zn-Si при 847°С (а) и при 482°С (б) [52]

Кремнистая латунь ЛЦ16К4 легко поддается патинованию, тонированию и чернению, а также легко сваривается, паяется и полируется, что делает этот сплав важным для художественного литья.

Нейзильбер марки МНЦ15-20 находится в области α твердого раствора на основе меди и имеет однофазную структуру. На рисунке 20 представлена проекция поверхности ликвидуса (а) и изотермические разрезы диаграммы состояния Cu – Ni – Zn при температурах 775 °С (б) и 20 °С (в).

Нейзильбер обладает высокой устойчивостью к коррозии в атмосферных условиях, хорошо полируется, не охрупчивается при отрицательных температурах и имеет высокие механические свойства. Своим широким применением в художественном литье он обязан серебряному цвету, который зависит от содержания ни-

келя. При содержании никеля 10 – 12% сплав имеет желтоватый оттенок, при содержании никеля $\geq 12\%$ обладает красивым серебряным цветом [52, 53 – 55].

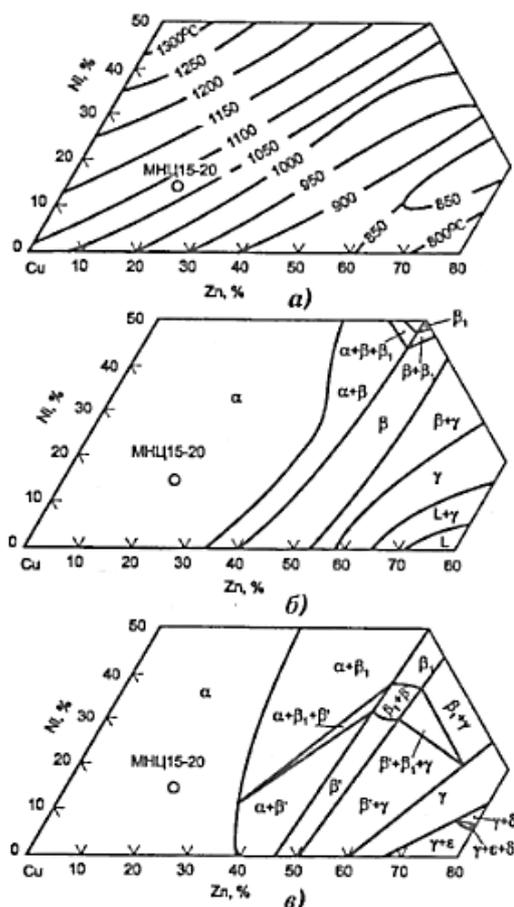


Рисунок 20 - Проекция поверхности ликвидуса (а) и изотермические разрезы диаграммы состояния Cu – Ni – Zn при температурах 775°С (б) и 20°С (в)

Бронза марки БрО6Ц6С2х называется «художественной», поскольку широко применяется для изготовления художественного литья. Это обусловлено небольшой линейной усадкой сплава ($\sim 0,8\%$) и способностью точно воспроизводить рельеф формы [81]. Согласно ГОСТ 4116-75, художественная бронза содержит: олова 5 – 7 %, цинка 5 – 7 %, свинца 1 – 4 % и примеси сурьмы 0,5 %, железа 0,5 %, алюминия 0,1%. В литом состоянии она имеет структуру α твердого раствора на основе меди и самостоятельных включений свинца. Повышенное содержание олова и цинка способствует увеличению жидкотекучести и формозаполняемости сплава. Для описания системы Cu – Sn – Zn – Pb можно воспользоваться диа-

граммой состояния Cu – Sn – Zn (рис. 21), поскольку свинец практически не растворим в оловянных бронзах. Цинк в оловянные бронзы вводится для упрочнения сплава, а свинец для повышения антифрикционных свойств и обрабатываемости [52].

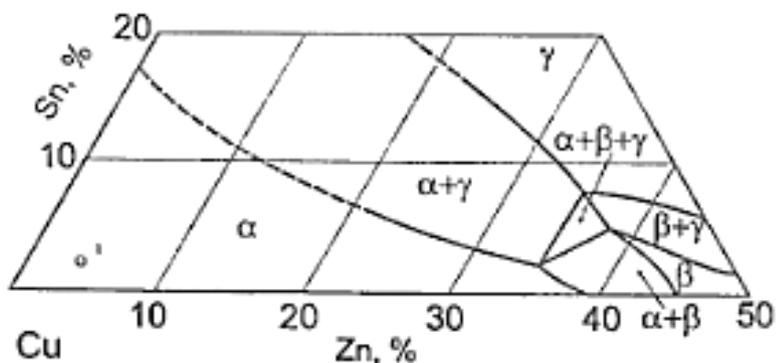


Рисунок 21 – Диаграмма состояния Cu – Sn – Zn

Оловянная бронза БрО6Ц6С2х отличается невысокой жидкотекучестью из-за большого интервала кристаллизации, достигающего 150 – 160 °С [56, 81].

1.9. Заключение по второй части литературного обзора

Сплавы, чаще всего применяемые в художественном литье, такие как кремнистая латунь ЛЦ16К4, бронза БрО6Ц6С2х, нейзильбер МНЦ15-20, обладают различными интервалами кристаллизации от 40 до 160 °С. Остановка потока металла у таких сплавов происходит из-за образования твердожидкой «пульпы» в головной части потока. Поэтому эти сплавы обладают небольшой жидкотекучестью. Все легирующие элементы в этих сплавах, за исключением свинца, входят в твердый раствор и не образуют никаких интерметаллических фаз.

Основными факторами влияющими на жидкотекучесть сплавов являются теплофизические параметры, такие как теплота перегрева, теплота кристаллизации, теплопроводность, которые зависят от состава сплава. Поэтому повысить жидкотекучесть возможно за счет оптимизации химического состава. Поскольку

на современных предприятиях изготавливающих художественное литье используются готовые сплавы, поставляемые с завода изготовителя, химический состав которых соответствует ГОСТ, то необходимо определить, как содержание легирующих компонентов и примесей, допускаемых ГОСТ, влияет на жидкотекучесть. Для этого необходим способ измерения жидкотекучести, обладающий высокой чувствительностью. Из литературного обзора очевидно, наиболее подходящим является способ вакуумного всасывания. Но приведенные в работе конструкции установок не учитывают особенности плавки медных сплавов, например, высокое сродство с кислородом и активности цинка. Поэтому необходимо разработать установку, учитывающую эти особенности.

1.10. Заключение по анализу литературных данных

На основании литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Литье в формы из ХТС является наиболее подходящим способом получения крупных художественных отливок. Однако, оно имеет существенный недостаток – пригар, который без применения противопригарных покрытий устранить невозможно.

2. Противопригарные покрытия, применяемые в промышленности для форм из ХТС, искажают рельеф формы. Поэтому необходима технология, которая бы исключала этот недостаток. Это возможно, если противопригарное покрытие будет положено на модель, а затем нанесен наполнительный слой из ХТС. Для этого в качестве противопригарного покрытия хорошо подходит суспензия на основе этилсиликата, но его процесс взаимодействия со смолой входящей в состав ХТС не изучен.

3. Основными факторами влияющим на жидкотекучесть сплавов являются теплофизические параметры, такие как теплота перегрева, теплота кристаллизации, теплопроводность, которые зависят от состава сплава.

4. В художественном литье наиболее распространены: кремнистая латунь ЛЦ16К4, нейзильбер МНЦ15-20 и бронза БрО6Ц6С2х. Эти сплавы кристаллизуются в интервале температур по всему объёму, поэтому остановка потока происходит из-за образования твердожидкой пульпы в головной части расплава. Все легирующие компоненты этих сплавов, за исключением свинца в бронзе, входят в твердый раствор на основе меди.

5. Из всех используемых способов измерения жидкотекучести наиболее подходящим является метод вакуумного всасывания. Этот способ показывает наиболее высокую сходимость результатов измерений и чувствительность к изменениям состава сплава, что позволяет определять влияние на жидкотекучесть, не только легирующих компонентов, но и примесей. Информации о применении такого способа для исследования жидкотекучести медных сплавов в литературе не обнаружено.

На основании литературного обзора и поставленной цели в рамках данной работы необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать процесс взаимодействия смолы входящей в состав ХТС с этилсиликатом суспензии.
- Разработать установку измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, которая бы учитывала особенности плавки сплавов на основе меди, позволяющую повысить точность и чувствительность результатов измерения.
- Установить характер влияния содержания легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть и формозаполняемость кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.
- Провести опробование полученных результатов в производственных условиях при изготовлении художественных отливок в ХТС.

ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования в работе были: противопопригарное покрытие (суспензия и слой смолы), переходный слой между формой из ХТС и противопопригарным покрытием, а также жидкотекучесть сплавов: кремнистой латуни ЛЦ16К4 ГОСТ 17711-93, нейзильбера МНЦ15-20 ГОСТ 492-2006 и бронзы БрО6Ц6С2х ГОСТ 614-97.

Технология изготовления формы из ХТС с противопопригарным покрытием предусматривала последовательное нанесение на парафиностеариновую модель разделительного слоя, суспензии, смолы и ХТС. В результате этого слой затвердевшего противопопригарного покрытия (суспензии) легко отделялся от модели и прочно удерживался на поверхности формы, что обеспечивало высокую чистоту поверхности отливки без пригара. Такая технология выполнялась по следующим методикам.

2.1. Методика приготовления холоднотвердеющей смеси

Для приготовления ХТС в работе использовалась смола марки КФ65, (ортофосфорная кислота) и песок марки 1КО₁02А (ГОСТ 2138-91) [66 – 68].

Навешанный песок засыпался в емкость смесителя «Multiserw». К нему добавлялась ортофосфорная кислота из расчета 0,5 % от массы песка и производилось перемешивание в течение 2 – 3 минут до её равномерного распределения по всему объёму. После этого, не выключая смеситель, вводилась смола марки КФ65 (1,2 % от массы песка). Через 4 минуты смеситель отключался, и готовая смесь использовалась для изготовления формы.

При данных условиях живучесть смеси составляла 15 минут. Для изготовления особо крупных кусков уменьшали содержание отвердителя до 0,3%, что позволяло увеличить живучесть до 20 минут.

2.2. Методика приготовления суспензии для получения противопригарного покрытия

Для создания противопригарного покрытия использовалась суспензия, которая применяется в литье по выплавляемым моделям, состоящая из готового связующего ГС20ПВ (ТУ 2228-153-40245042-2006) из частичного гидролизованного и конденсированного этилсиликата с целевыми добавками в изопропиловом спирте и пылевидного кварца (ГОСТ 9077-82) [59]. Суспензия готовилась в миксере. В емкость для перемешивания заливалось предварительно взвешенное количество готового связующего, и включался миксер. Постепенно, небольшими порциями в емкость добавлялся пылевидный кварц. После добавления каждой порции производился контроль вязкости при помощи стандартного вискозиметра ВЗ-4 (ГОСТ 9070-75). Вязкость суспензии доводилась до 60 с^{-1} , что соответствовало кинематической вязкости в $7,4 \cdot 10^{-6} - 10,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Перед применением суспензия повторно перемешивалась и выдерживалась в течение 7 минут.

2.3. Методика изготовления формы из ХТС с противопригарным покрытием для изготовления художественных отливок

Процесс изготовления формы начинался с получения модели. Для этого готовая парафиностеариновая смесь марки ПС50-50 нагревалась на электрической плитке до $70 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$. Небольшая порция заливалась в форму для изготовления модели и путем её наклона в разные стороны равномерно намораживалась на стенки. Излишки модельной массы выливались из формы. Через 7 – 10 минут, когда замороженный слой затвердевал, наносился второй слой. Процесс повторялся до достижения толщины модели в 5 – 8 мм.

После этого, не извлекая модель из формы, внутренняя полость заполнялась ХТС, приготовление которой описано в пункте 2.1, и выполнялась массивная знаковая часть. Затем удалялся гипсовый кожух (рис. 22 а) и на модель пульверизатором наносился антиадгезионный состав Carmoline Silikon толщиной 5 мкм (3 на

рис. 22 б). Через 2 – 3 минуты, при помощи кисти часть модели покрывалась суспензией, приготовление которой описано в п. 2.2 (4 на рис. 22 в). Когда суспензия равномерно распределилась по поверхности модели, на неё при помощи пульверизатора наносился слой смолы КФ65 толщиной 0,2 – 0,3 мм (5 на рис. 22 г). После этого устанавливался ограничитель (опока), между ним и моделью засыпалась ХТС, и производилось изготовление куска формы (6 на рис. 22 г). Через 3 – 4 часа, когда поверхностные слои первого куса приобретали прочность, процесс повторялся для следующего куса формы. Аналогичным образом изготавливались все последующие куски формы.

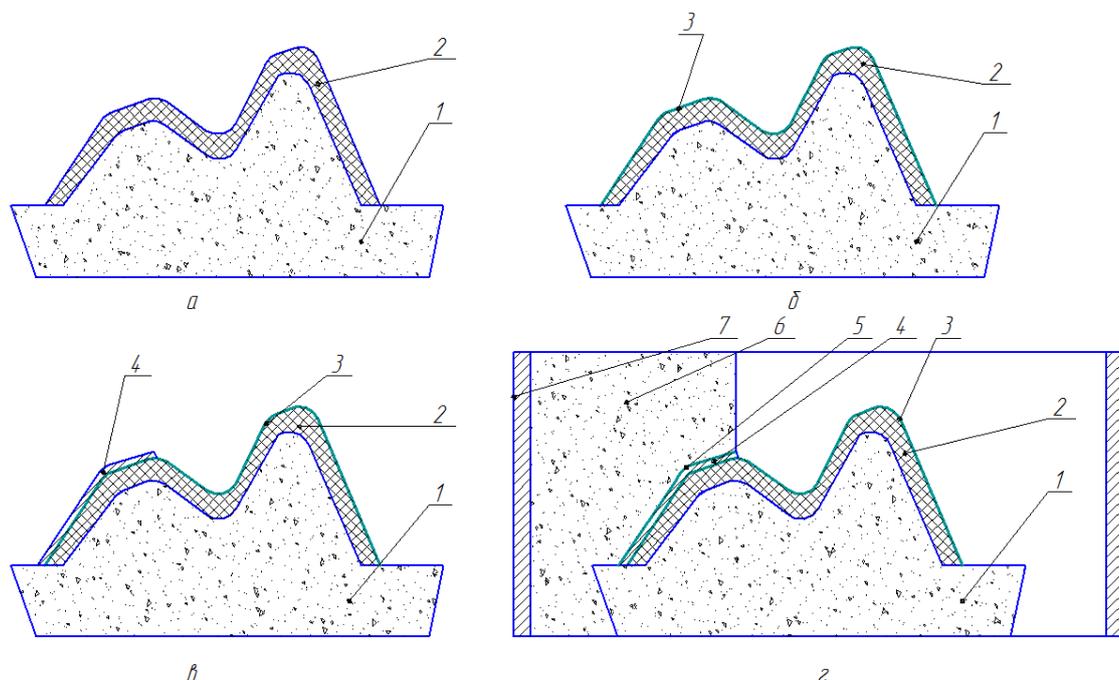


Рисунок 22 – Процесс изготовления части формы из ХТС с противопригарным покрытием для получения художественной отливки

а – модель с заформованной внутренней полостью ХТС; б – модель с нанесенным разделительным составом Carmoline Silikon; в – модели с разделительным составом Carmoline Silikon слоем суспензии; г – готовая часть формы из ХТС;

1 – стержень из ХТС; 2 – парафиностеариновая модель; 3 – слой разделительного состава Carmoline Silikon; 4 – слой суспензии; 5 – слой смолы КФ65; 6 – кусок формы из ХТС; 7 – опока.

2.4. Методика исследования прочности соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС

Прочность соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС определялась на стандартных образцах «восьмерка». На рисунке 23 представлен такой образец для данного испытания. Он состоял из двух половинок, одна выполнена из ХТС (2), а другая из модельного состава ПС50-50 (1).

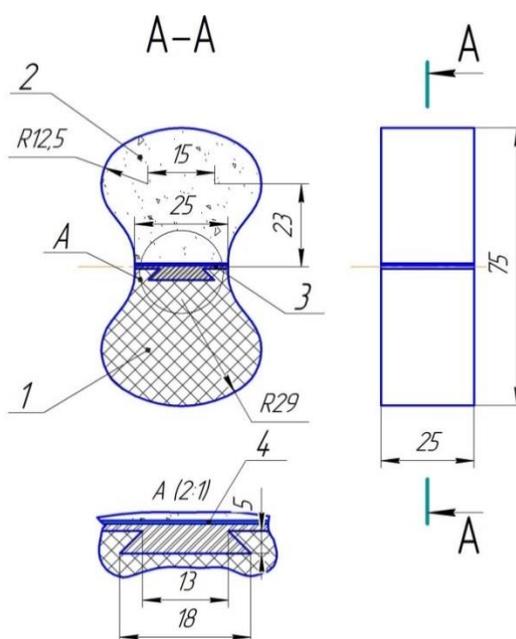


Рисунок 23 - Образец типа "восьмерка" для испытания прочности соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС

1 – часть образца, выполненная из модельного состава ПС 50-50; 2 – часть образца, выполненная из ХТС смеси; 3 – противопопригарное покрытие; 4 – слой смолы.

Для получения образцов «восьмёрка», в стандартную оснастку заливался модельный состав марки ПС50-50. Затем эти «восьмерки» разрезались пополам, и на рабочую плоскость одной из половинок (1) наносился слой огнеупорной суспензии (3). Для надежного удержания этого слоя, на рабочей поверхности парафиностеариновой части выполнялись поднутрения в виде ласточкиного хвоста. После того, как суспензия равномерно распределялась по рабочей поверхности образца, на неё с помощью пульверизатора наносился слой смолы толщиной 0,3 –

0,5 мм (4). Полученная половина «восьмерки» возвращалась в оснастку, в свободную часть которой засыпалась ХТС (2). Через сутки образец испытывался на приборе для определения прочности формовочных смесей растяжением. Разрыв происходил по поверхности соединения противоположного покрытия с формой из ХТС. По усилию разрыва судили о прочности соединения.

2.5. Методика выбора разделительных составов

Исследование производилось на образцах типа «восьмерка», которые изготавливались также как и в пункте 2.4 с несколькими отличиями. Образец «восьмерки» моделировал часть формы из ХТС с противоположным покрытием и модель с разделительным слоем. На рисунке 24 показаны перечисленные выше слои. При испытании образца усилие разрыва показывало усилие удерживания противоположного покрытия на модели в зависимости от используемого разделительного слоя. Чем меньше это усилие, тем легче отделялась форма из ХТС с противоположным покрытием от модели.

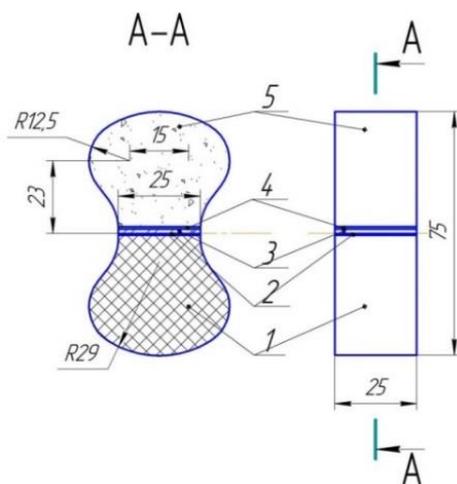


Рисунок 24 – Образец для исследования эффективности разделительного покрытия

1 – часть образца, выполненная из модельного состава ПС 50-50; 2 – слой разделительной смазки; 3 – противоположное покрытие; 4 – слой смолы; 5 – часть образца, выполненная из ХТС.

2.6. Методика планирования эксперимента

Для сокращения числа экспериментов в работе использовалась методика планирования экспериментов и регрессионный анализ. Параметром оптимизации являлась величина жидкотекучести сплавов, применяемых в художественном литье.

Как показал литературный обзор, наибольшее влияние на жидкотекучесть оказывают теплофизические свойства сплавов и характер их кристаллизации, которые зависят от состава сплавов. Поэтому в качестве факторов, оказывающих влияние на величину параметра оптимизации, были выбраны основные легирующие компоненты добавки и примеси. Варьирование состава сплавов производилось в пределах ГОСТ, т.е. верхний уровень соответствовал максимальной концентрации элемента согласно ГОСТ, а нижний – минимальной. Для добавок и примесей эти значения соответственно равны: верхний предел – максимально допустимое содержание добавки и примеси, а нижний – их отсутствие.

В первой части исследования проводился анализ изменения жидкотекучести сплавов при изменении концентраций легирующих компонентов, а во второй – примесей. Для этого реализовывались следующие планы: полный факторный эксперимент типа 2^2 для латуни и нейзильбера, 2^3 для бронзы, а также дробный факторный эксперимент типа 2^{4-1} для добавок и примесей всех сплавов.

Для простоты записи условий эксперимента и обработки экспериментальных данных все факторы были закодированы таким образом, чтобы верхний предел фактора соответствовал +1, нижний – -1, а основной уровень – 0 [60]. В таблице 4 представлены соответствие кодовых обозначений к их реальным значениям для кремнистой латуни ЛЦ16К4.

Таблица 4 – Соответствие кодовых обозначений их реальным концентрациям для планирования эксперимента кремнистой латуни ЛЦ16К4

Фактор варьирования	Обозначение фактора	Соответствие кодового обозначения уровней варьирования к их реальным концентрациям, %масс			Интервал варьирования, %масс
		-1	0	+1	
Zn	X ₁	14,5	16,75	19	2,25
Si	X ₂	3	3,75	4,5	0,75

В таблице 5 представлена матрица планирования типа 2² для исследования влияния легирующих компонентов на жидкотекучесть кремнистой латуни марки ЛЦ16К4.

Таблица 5 – Кодированная матрица планирования для определения влияния основных легирующих элементов на жидкотекучесть кремнистой латуни ЛЦ16К4

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
1	+	-	-	+
2	+	+	-	-
3	+	-	+	-
4	+	+	+	+

Правильность составления матрицы планирования проверялась по 4-м правилам [71].

1) Алгебраическая сумма элементов вектор-столбца каждого фактора равна нулю:

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} = 0, \quad (3)$$

здесь j – номер фактора, (j = 1, 2, ...k) ;

k – номер фактора;

N – число опытов.

2) Сумма квадратов элементов каждого столбца равна числу опытов:

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N, \quad (4)$$

здесь j – номер фактора, (j = 1, 2, ...k);

N – число опытов.

3) Сумма почётных произведений любых двух вектор-столбцов матрицы равна нулю. Это правило является важным поскольку определяет так называемое свойство ортогональности матрицы планирования, на котором строились дальнейшие расчеты:

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot x_{ui} = 0, \quad (5)$$

здесь u, j – номер фактора, ($j \neq u; j, u = 1, 2, \dots, k$);

N – число опытов.

4) Четвертым свойством называется свойство ротабельности, т.е. точки в матрице планирования подбираются так, что точность предсказания значений параметра оптимизации одинакова на равных расстояниях от центра эксперимента и не зависит от направления эксперимента.

После составления матрицы планирования и её проверки проводился эксперимент.

Когда экспериментальные данные были получены, приступали к их обработке. Вначале вычисляли среднее арифметическое по повторным опытам, а затем по формуле 6 подсчитывалась дисперсия каждого опыта.

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (y_q - \bar{y})^2}{n-1}, \quad (6)$$

здесь s^2 – дисперсия повторных опытов;

y_q – значение параметра оптимизации в конкретном опыте;

\bar{y} – среднее арифметическое по повторным опытам;

$(n - 1)$ – число степеней свободы.

Чтобы отсеять результаты повторных опытов, выходящих за рамки нормального распределения, воспользовались среднеквадратичным отклонением, которое вычислялась как корень квадратный из дисперсии взятый с положительным знаком. Для этого использовался t – критерий (критерий Стьюдента). Если

какой-то результат опыта ставился под сомнение, он исключался из расчета среднего арифметического и среднеквадратичного отклонения. А затем по формуле 7 вычислялся t – критерий, который сравнивался с табличным значением. Если подсчитанное значение было больше табличного, то этот результат опыта исключался из дальнейшего расчета.

$$\frac{y-\bar{y}}{s} \geq t_{\text{таб}}, \quad (7)$$

здесь y – значение опыта поставленное под сомнение;

\bar{y} – среднее арифметическое по повторным опытам без учета сомнительного результата;

s – среднеквадратичное отклонение по повторным опытам без учета сомнительного результата;

$t_{\text{таб}}$ – табличное значение t – критерия.

Перед дальнейшими расчетами проверяли гипотезу однородности распределения. Для этого пользовались критерием Кохрена (G – критерий), который рассчитывался по формуле 8. Рассчитанное значение критерия сравнивалось с табличным и если оно не превышало его, то дисперсия признавалась однородной.

$$G = \frac{s_{\text{max}}^2}{\sum_1^N s_i^2}, \quad (8)$$

здесь G – расчетное значение критерия Кохрена;

s_{max}^2 – максимальное значение дисперсии в i -том опыте;

s_i^2 – дисперсия i -того опыта;

N – число экспериментов.

Убедившись в однородности дисперсий приступали к усреднению дисперсии параметра оптимизации по формуле 9.

$$s_{\{y\}}^2 = \frac{\sum_1^N f_i \cdot s_i^2}{\sum_1^N f_i}, \quad (9)$$

здесь $s_{\{y\}}^2$ – усредненная дисперсия параметра оптимизации;

f_i – число степеней свободы в i -том опыте;

s_i^2 – дисперсия в i -том опыте;

N – число опытов.

Определение величин коэффициентов уравнения регрессии производилось по формулам 10 и 11. Уравнение 11 использовалось при расчёте коэффициентов уравнения регрессии при смешении эффектов двух факторов в дробном факторном эксперименте типа 2^{4-1} .

$$b_j = \frac{\sum_1^N \bar{y}_i \cdot x_{ij}}{N}, \quad (10)$$

здесь b_j – значение коэффициента регрессии j -го фактора;

\bar{y} – среднее арифметическое значение параметра оптимизации по повторяющимся опытам;

x_{ij} – кодовое значение j -го фактора в i -том опыте;

N – число опытов.

$$b_{uj} = \frac{\sum_1^N \bar{y}_i \cdot x_{ui} \cdot x_{ij}}{N}, \quad (11)$$

здесь b_{uj} – значение коэффициента уравнения регрессии при смешении эффектов j -го и u -того факторов;

\bar{y}_i – среднее арифметическое значение параметра оптимизации по повторяющимся опытам;

x_{ij} – кодовое значение j -го фактора в i -том опыте;

x_{ui} – кодовое значение u -го фактора в i -том опыте;

N – число опытов.

После вычисления всех коэффициентов составлялось уравнение регрессии, и проводилась проверка адекватности полученного уравнения по формуле 12 и 13.

$$s_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_1^N \Delta y_i^2}{f}, \quad (12)$$

здесь $s_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности полученного уравнения регрессии;

Δy_i^2 – разница между средним арифметическим значением параметра оптимизации и рассчитанным по полученному уравнению регрессии;

f – число степеней свободы. (вычисляется по формуле 13).

$$f = N - (k + 1), \quad (13)$$

здесь f – число степеней свободы;

N – число опытов;

k – количество факторов.

Адекватность полученной математической модели проверялась критерием Фишера (F – критерий) по формуле 14. Если расчетное значение F – критерия получилось меньше табличного, то математическая модель признавалась адекватной.

$$F = \frac{s_{\text{ад}}^2}{s_{\{y\}}^2}, \quad (14)$$

здесь F – расчетное значение критерия Фишера;

$s_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности полученного уравнения регрессии;

$s_{\{y\}}^2$ – усредненная дисперсия параметра оптимизации.

После подтверждения адекватности математической модели по критерию Стьюдента производилась оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии. Для этого подсчитывалась дисперсия коэффициента регрессии по формуле 15, а затем вычислялся критерий Стьюдента, если расчетный коэффициент Стью-

дента получался больше табличного, то значение коэффициента принималось значимым.

$$s_{\{b_j\}}^2 = \frac{s_{\{y\}}^2}{N}, \quad (15)$$

здесь $s_{\{b_j\}}^2$ – дисперсия коэффициента регрессии;

$s_{\{y\}}^2$ – усредненная дисперсия параметра оптимизации;

N – число опытов.

$$t = \frac{|b_j|}{s_{\{b_j\}}}, \quad (16)$$

здесь t – расчетное значение критерия Стьюдента;

$|b_j|$ – значение j -того коэффициента регрессии взятого по модулю;

$s_{\{b_j\}}^2$ – дисперсия коэффициента регрессии.

В результате проделанного расчета было получено уравнение регрессии, которое описывало зависимость параметра оптимизации от факторов эксперимента, а его коэффициенты показывали, как тот или иной фактор влияет на параметр оптимизации.

2.7. Методика выплавки сплавов

Все сплавы готовились из чистых металлов. Для этого использовались медь марки М0, цинк – Ц0, монокристаллический кремний – Кр00, марганец – Мн998, Алюминий – А99, свинец – С0, олово – О1, железо – углеродистая сталь, сурьма – Су00. Плавки велись в индукционных тигельных печах СЭЛТ001-10/18 и РЭЛ-ТЕК УИП-63-10-0,017хТ. Все сплавы готовились по нижнему пределу содержания компонентов, рекомендуемому ГОСТ.

Для предотвращения окисления выплавка сплавов производилась под графитовой крышкой [30]. При выплавке кремнистой латуни ЛЦ16К4 и бронзы БрО6Ц6С2х вначале расплавлялась медь, а затем вводились легирующие элементы в следующей последовательности: кремний при температуре 1120–1150 °С

(для латуни), олово и свинец 1100 – 1110 °С (для бронзы). При выплавке нейзильбера МНЦ 15-20 медь плавилась вместе с никелем.

Цинк во все сплавы вводился в последнюю очередь. Для уменьшения угара использовалась лигатура Cu – 50 % Zn, которая вводилась в расплав при температуре 1050 – 1100 °С. Небольшие порции лигатуры погружались под зеркало расплава и производилось интенсивное перемешивание при помощи графитовой мешалки.

После введения всех легирующих элементов расплав выдерживался в течение 5 минут, и отливалась проба на химический анализ. Оставшийся расплав разливался в графитовые цилиндрические изложницы диаметром 20 мм. Химический состав полученных сплавов и интервалы концентраций, допускаемые ГОСТ представлены в таблицах 6 – 8.

Таблица 6 – Химический состав кремнистой латуни марки ЛЦ16К4 ГОСТ 17711-93

Сплав	Легирующие элементы, % масс			Примесей не более, %масс								
	Cu	Zn	Si	Pb	Sn	Sb	Mn	Fe	Al	P	Ni	Сумма примесей
ГОСТ 17711-93	Ост.	14,5 - 19	3– 4,5	0,5	0,3	0,1	0,8	0,6	0,04	0,1	0,2	1,5
Полученный сплав	82,2	14,7	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 7 – Химический состав нейзильбера марки МНЦ15-20 ГОСТ 492 - 2006

Сплав	Легирующие элементы, % масс			Примесей не более, %масс							
	Cu	Ni	Zn	Pb	Sb	Mn	Fe	Al	P	Si	Сумма примесей
ГОСТ 492 - 2006	Ост.	13,5 – 16,5	18 – 22	0,02	0,002	0,3	0,3	0,00	0,005	0,15	0,9
Полученный сплав	68,5	13,7	17,8	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 8 – Химический состав художественной бронзы марки БрО6Ц6С2х ГОСТ 914 - 97

Сплав	Легирующие элементы, % масс				Примесей не более, %масс					
	Cu	Sn	Zn	Pb	Sb	Mn	Fe	Al	Si	Сумма приме- сей
ГОСТ 914 - 97	Ост.	5 – 7	5 – 7	1 – 4	0,5	-	0,5	0,1	0,2	1,3
Полученный сплав	88,1	4,8	4,9	1,2	-	-	-	-	-	-

2.8.Методика измерения жидкотекучести

2.8.1. Методика измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания

При измерении жидкотекучести использовалась разработанная установка, принцип работы которой основан на способе вакуумного всасывания.

Схема установки для измерения жидкотекучести представлена на рисунке 25.

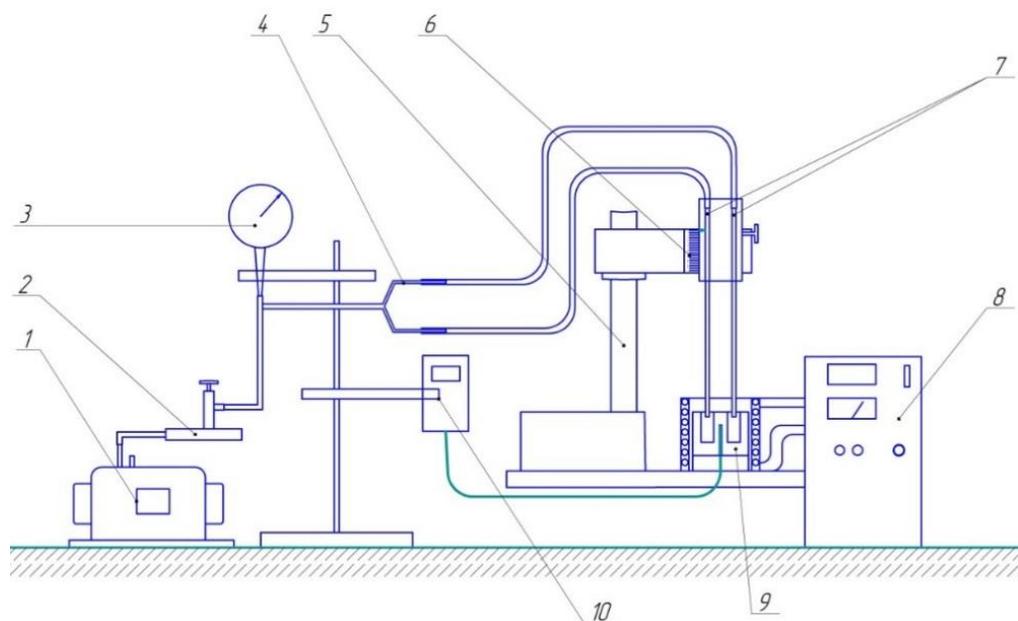


Рисунок 25 - Схема установки для определения жидкотекучести

1 – форвакуумный насос; 2 – натекагель; 3 – образцовый манометр; 4 – тройник; 5 – стойка-штатив; 6 – линейка; 7 – кварцевые трубки; 8 – лабораторная индукционная печь; 9 – массивный графитовый блок; 10 – милливольтметр с ХА термопарой.

Установка состояла из форвакуумного насоса 1 с натекателем 2. Натекатель позволял изменять и поддерживать необходимый для эксперимента уровень разрежения, а также обеспечивал его плавное нарастание в момент включения насоса. Разрежение в системе измерялось образцовым манометром 3 с точностью 0,0025 атм, который включен в систему параллельно с кварцевыми трубками. Две кварцевые трубки 7 длиной 500 мм, с внутренним диаметром 4 мм и толщиной стенки 1 мм соединялись шлангом с вакуумной системой посредством тройника 4.

Плавка проводилась в алундовых тиглях диаметром 25 мм и высотой 60 мм в индукционной печи «СЭЛТ 001-10/18» 8. Для обеспечения одинаковых условий нагрева и охлаждения расплавов в индуктор устанавливался массивный графитовый блок 9 с отверстиями под тигли. Температура измерялась милливольтметром 10 с хромель-алюмелевой термопарой, подведенной к нижней части графитового блока. Погружение трубок в расплав осуществлялось с помощью механизма перемещения на стойке-штативе 5 с точностью до 0,3 мм и контролировалось с помощью линейки 6.

Перед проведением серии экспериментов производилась настройка рабочего вакуума. Для этого, при включенном насосе перекрывались торцевые концы кварцевых трубок и, с помощью натекателя устанавливался необходимый уровень разрежения.

Подбор оптимального разрежения осуществляется таким образом, чтобы жидкость имеющая плотность расплава не могла подняться на высоту больше длины кварцевой трубки. Расчёт величины разрежения осуществляется по формуле 17.

$$P = \rho \cdot g \cdot h \cdot 9,86923267 \cdot 10^{-6}; \quad (17)$$

здесь P – оптимальная величина разрежения, атм.;

ρ – плотность исследуемого расплава, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, 10 м/с²;

h – высота столба жидкости, м (0,5 м).

Например, для исследования жидкотекучести кремнистой латуни марки ЛЦ16К4, плотность которой составляет 8300 кг/м³, оптимальное разрежение составляет 0,4 атм. При этом в реальных условиях высота столба отобранного металла в зависимости от химического состава будет находиться в пределах 62,5 – 132 мм.

Эксперимент проводился в следующей последовательности. В графитовый блок помещались тигли с 70-ти граммовыми навесками сплава. После их расплавления в один из тиглей добавлялся легирующий компонент. Расплав во втором тигле служил для сравнения жидкотекучести исходного и легированного сплавов. При достижении температуры перегрева в 100°С над точкой ликвидуса кварцевые трубки погружались в расплавы на глубину 12 мм и включался насос. При этом происходило всасывание металла в трубки. За величину жидкотекучести принимали высоту столба расплава от торца трубки до верхнего мениска жидкости. На каждый экспериментальный сплав проводили три измерения.

2.8.2. Методика измерения жидкотекучести по спиральной и шариковой пробам

Формы для измерения жидкотекучести по спиральной пробе изготавливались из ХТС с использованием разработанной технологии нанесения противогарного покрытия, а для исследования по шариковой пробе использовался кокиль.

Плавка расплава производилась по выше описанной методике в высокочастотной индукционной печи РЭЛТЕК в 10 марковом графитовом тигле. Заливка форм велась с перегревом в 100°С.

2.9. Методика определения темпа кристаллизации

Темп кристаллизации показывает скорость выделения твердой фракции при затвердевании образца и определяется по формуле 18.

$$t_{\text{крис}} = \frac{dm_{\text{ТВ}}}{dT}; \quad (18)$$

где: $t_{\text{крис}}$ – темп кристаллизации, $\text{г}/^\circ\text{C}$;

$dm_{\text{ТВ}}$ – приращение твердой фракции при затвердевании сплава, г;

dT – приращение температуры, $^\circ\text{C}$.

Как известно 100% твердой фракции по массе соответствует 100% теплоты, которая выделяется при затвердевании сплава ($m_{\text{ТВ}} = Q$). Тогда выражение (18) примет вид (19).

$$t_{\text{крис}} = \frac{dQ}{dT}; \quad (19)$$

где: $t_{\text{крис}}$ – темп кристаллизации, $\text{г}/^\circ\text{C}$;

dQ – приращение теплоты при затвердевании сплава, г;

dT – приращение температуры, $^\circ\text{C}$.

Для получения графиков изменения теплоты при затвердевании сплава использовались данные полученные при дифференциальном термическом анализе (ДТА) (рис. 26). Исследование проводилось в атмосфере аргона со скоростью нагрева (охлаждения) $10^\circ\text{K}/\text{мин}$. Расчет количества выделившегося тепла осуществлялся графическим методом, описанным авторами [61 – 62].

Так как площадь фигуры, ограниченная базовой линией и кривой ДТА соответствует всему выделившемуся в процессе затвердевания теплу, то для определения величины приращения теплоты (dQ) вся площадь разбивалась на единичные фигуры с шагом в ΔT и графическим методом производился расчет площади каждого элемента (S_i), а также суммарная площадь всей фигуры ($S_{\text{общ}} = \sum S_i$).

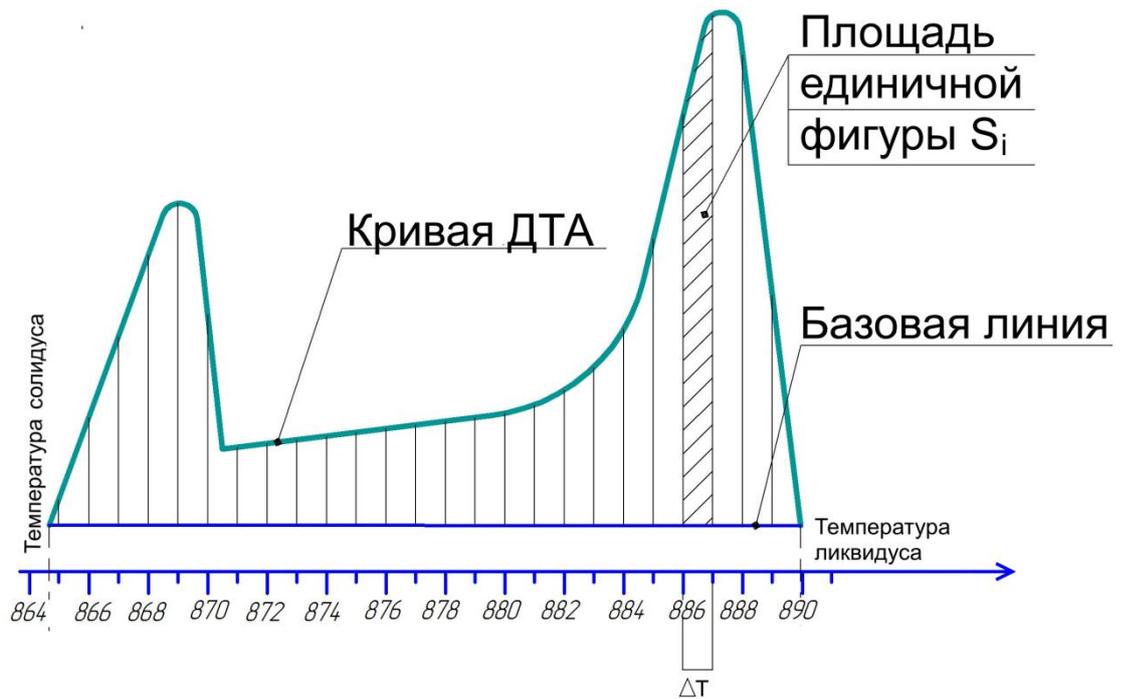


Рисунок 26 - Пример подсчета темпа кристаллизации сплава

Для дальнейшего сравнения результатов вычисления темпов кристаллизации разных сплавов, приращение теплоты выражалось в процентах. Тогда темп кристаллизации рассчитывался по формуле 20.

$$t_{\text{крис}} = \frac{S_i}{\frac{S_{\text{общ}}}{\Delta T}}; \quad (20)$$

Где $t_{\text{крис}}$ – темп кристаллизации; %/°C

S_i – площадь единичной фигуры i -го шага; кДж/г;

$S_{\text{общ}}$ – общая площадь; кДж/г;

ΔT – разность температур i -го шага; °C.

По полученному в результате такого расчета графику можно судить о том сколько и на каком этапе кристаллизации выделилось тепла.

2.10. Методика металлографического анализа

Шлифы для исследования микроструктуры изготавливались из прутков, полученных после определения жидкотекучести (рис. 27 а). Образцы длиной 20 – 25 мм отрезались с головной части прутка (б) и заливались в сплав Вуда (в), затем стачивались до оси прутка и шлифовались на шкурках различной зернистости. Тонкая полировка проводилась на сукне с оксидом хрома и водой. (г) Для выявления микроструктуры использовался травитель, состоящий из 10% раствора CuCl_2 в аммиаке и 8% $\text{FeCl}_3 + 46\% \text{HCl} + 48\% \text{H}_2\text{O}$ [63].

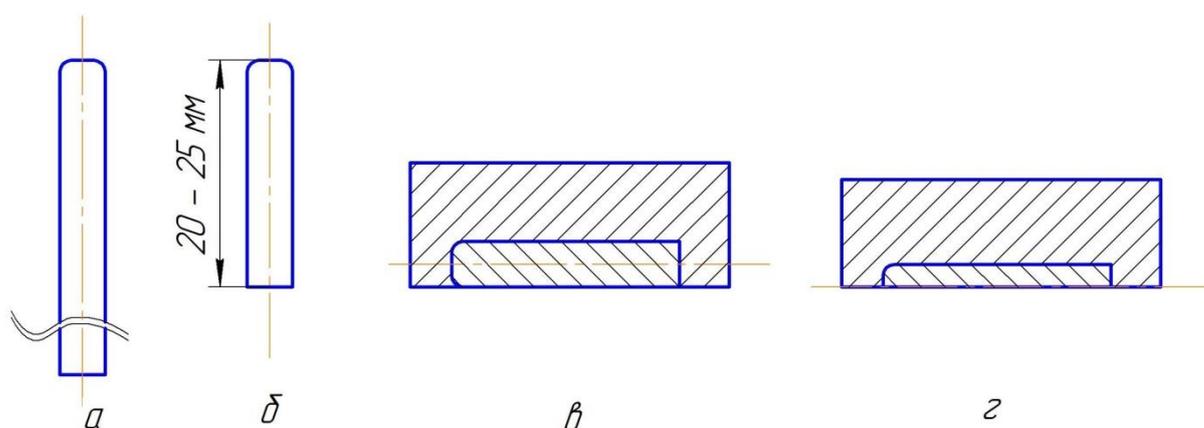


Рисунок 27 - Схема подготовки образца для изучения микроструктуры
а – пруток, оставшийся после определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания; б – образец для изготовления микрошлифа; в – образец, залитый в сплав Вуда; г – готовый образец для полировки поверхности.

Образцы для исследования макроструктуры вырезались из стояков, оставшихся после определения жидкотекучести по шариковой пробе. Размеры образцов составляли: диаметр 20 мм, высота 10 мм. Для более четкого выявления границ зерен образцы подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре 750 – 800 °С для кремнистой латуни и нейзильбера и 450 – 500 °С для бронзы. Для выявления макроструктуры использовался 15% водный раствор персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЕДИНЕНИЯ ПРОТИВОПРИГАРНОГО ПОКРЫТИЯ С ФОРМОЙ ИЗ ХТС

Основным недостатком художественных отливок полученных в формы из ХТС, влияющим на качество поверхности является пригар. Для его устранения применяют противопопригарные покрытия, которые наносятся на поверхность формы, что в той или иной степени искажает её рельеф (рис. 28 а). Поэтому, чтобы исключить искажение рельефа формы, в работе было предложено наносить противопопригарное покрытия, непосредственно на модель (рис. 28 б), а затем наполнительный слой из ХТС. При удалении модели слой противопопригарного покрытия вместе с наполнительным слоем из ХТС отделяется от неё, обеспечивая точное воспроизведение рельефа и надежную защиту от пригара (рис 28 в).

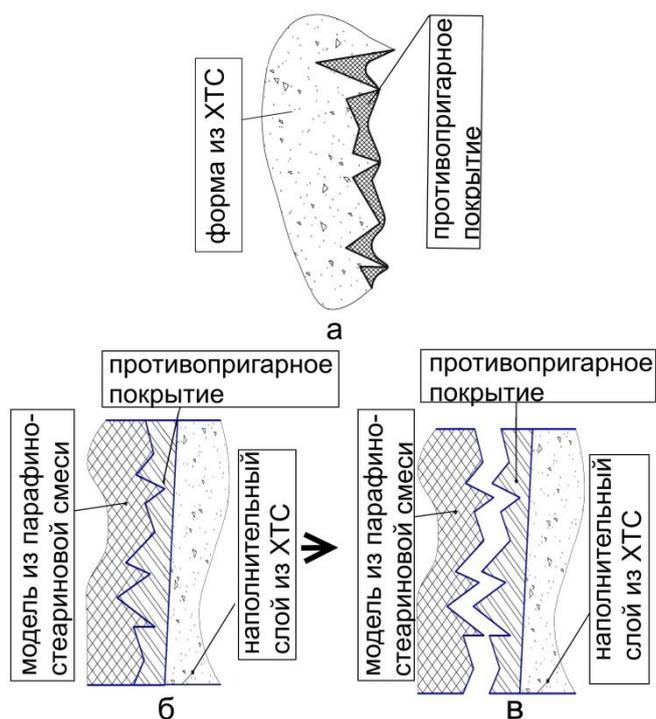


Рисунок 28 – Слой противопопригарного покрытия на поверхности формы из ХТС

а – традиционный способ нанесения противопопригарных покрытий; б – процесс нанесения противопопригарного покрытия по предложенному способу; в – результат реализации предложенного способа нанесения противопопригарного покрытия

3.1. Выбор состава противопригарного покрытия

Для создания противопригарного покрытия на поверхности модели использовалась суспензия, содержащая пылевидный кварц и готовое связующее ГС20ПВ из частичного гидролизованного и конденсированного этилсиликата с целевыми добавками в изопропиловом спирте. Такая суспензия применяется для создания слоев оболочки при литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), обеспечивает высокую чистоту поверхности и противопригарные свойства. Эта суспензия наносилась на парафиностеариновую модель с помощью кисти. Она стекала по модели и равномерно распределялась по её поверхности.

Чтобы суспензия покрывала всю поверхность модели, включая острые выступы рельефа, подбирались её вязкость. Для этого на поверхность парафиностеариновой пластинки длиной 80 мм, расположенной под углом 45° наносилась суспензия с различным содержанием пылевидного кварца. Вязкость определялась на стандартном вискозиметре ВЗ-4 (ГОСТ 9070-75). После сушки противопригарное покрытие отделялось от пластинки и, при помощи микрометра, измерялась его толщина в 3-х местах. Результаты исследования представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние вязкости суспензии на толщину противопригарного покрытия

№	Состав готовое связующее – маршалит, частей по весу	Вязкость, с ⁻¹	Толщина противопригарного покрытия, оставшегося на поверхности модели по сечениям от верхнего края пластинки, мм			Среднее значение толщины слоя по 3-м сечениям, мм
			20	40	60	
1	1 – 2	20	0,11	0,11	0,12	0,11
2	1 – 2,25	30	0,72	0,73	0,75	0,73
3	1 – 2,35	40	0,88	0,87	0,90	0,88
4	1 – 2,45	50	1,0	0,95	0,99	0,98
5	1 – 2,65	60	1,50	1,51	1,50	1,50
6	1 – 3	80	5	10	х	х

Из таблицы 9 видно, что оптимальной является суспензия под №5, содержащая 1 часть готового связующего и 2,65 части пылевидного кварца, поскольку она позволяет создать равномерный противопригарный слой толщиной в 1,5 мм. Вязкость такой суспензии соответствует кинематической вязкости $7,4 \cdot 10^{-6} - 10,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Покрытие меньшей толщины не закрывало острые выступы рельефа модели, т.к. успевала стекать, а более толстый слой не равномерно распределялся по её поверхности.

3.2. Исследования механизма взаимодействия противопригарного покрытия с формой из ХТС

После выбора состава противопригарного покрытия, позволяющего получать хорошую поверхность без пригара, в работе исследовалась прочность его соединения с формой из ХТС. Было установлено, что при нанесении ХТС непосредственно на суспензию прочность соединения составляет $5 - 6 \text{ Н}/\text{см}^2$. Как видно при 2-х кратном увеличении (рис. 29) в месте контакта ХТС с противопригарным покрытием наблюдается четкая граница, что свидетельствует о отсутствии взаимодействия между ними.

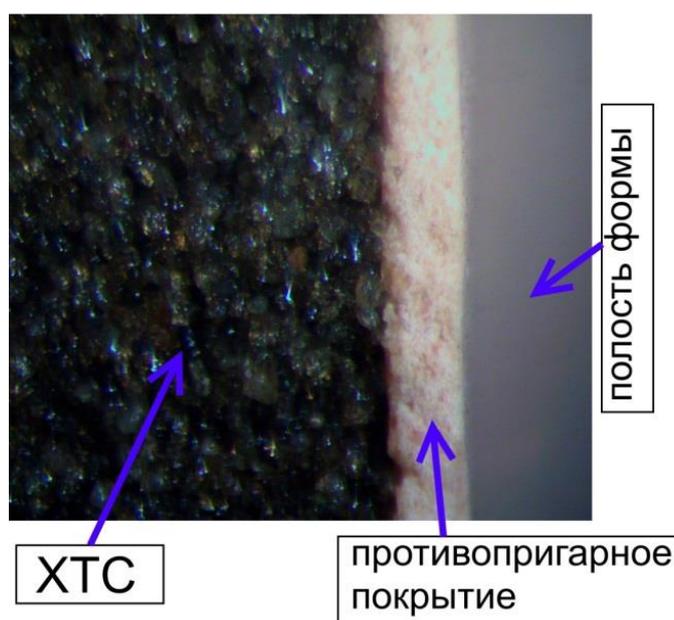


Рисунок 29 – Соединение противопригарного покрытия с формой из ХТС (увеличение 2)

Это связано с тем, что на поверхности суспензии в результате реакции гидролиза с атмосферной влагой образуется тонкая пленка полиэтоксисилоксана (рис. 30).

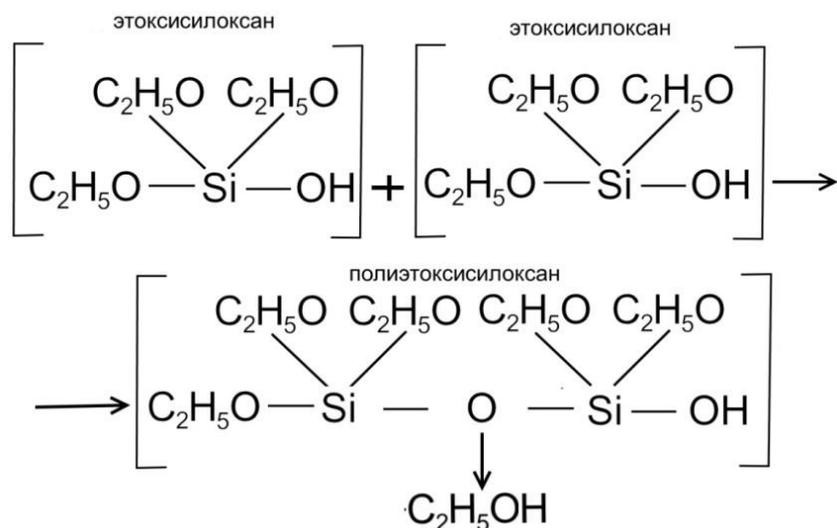


Рисунок 30 – Реакция связи молекул этоксисилоксана в пленку полиэтоксисилоксана

Эта пленка препятствует взаимодействию ХТС и суспензии. Чтобы обеспечить взаимодействие ХТС и суспензии необходимо разрушить пленку полиэтоксисилоксана. Это возможно за счет нанесения на её поверхность слоя смолы, поскольку она содержит фурфуроловый спирт. По данным [85, 74, 86] фурфуроловый спирт способен вступать в реакцию переэтерификации с полиэтоксисилоксаном, который имеет свободные гидроксидные [-ОН] и этокси [-C₂H₅O] группы, обладающие высокой реакционной способностью (рис. 31).

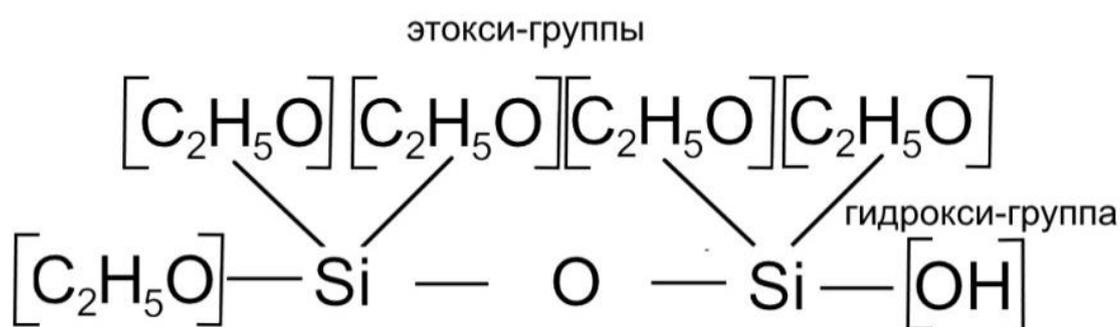


Рисунок 31 – Структура молекул пленки полиэтоксисилоксана на поверхности суспензии

Реакция переэтерификации заключается в замещении этоксигрупп полиэтоксисилоксана группами фурфурилового спирта (рис. 32) [75]. В результате пленка разрушается с образованием тетрафурфурилоксисилана (ТФС), этилового спирта и воды.

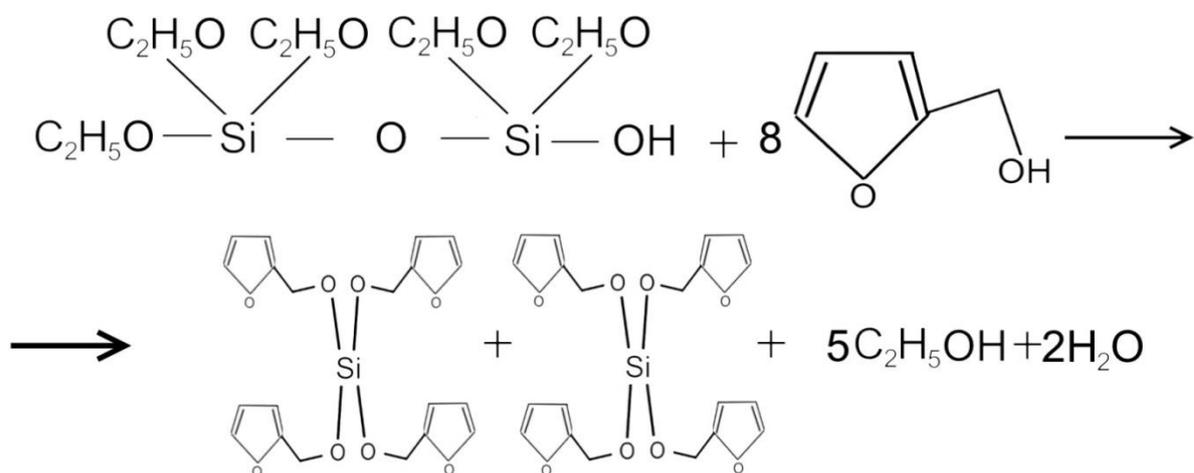


Рисунок 32 – Реакция переэтерификации пленки полиэтоксисилоксана с фурфуриловым спиртом смолы

Механизм соединения суспензии с формой из ХТС представлен на рисунке 33. Для разрушения пленки полиэтоксисилоксана на поверхность суспензии наносится слой смолы (рис. 33 а). В результате реакции переэтерификации происходит разрушение пленки, и смола проникает в суспензию с образованием тетрафурфурилоксисилана (рис. 33 б). При нанесении ХТС тетрафурфурилоксисилан за счет капиллярных сил проникает между песчинками ХТС, смачивая их, и образует переходный слой (рис. 33 в). Соединение тетрафурфурилоксисилана с суспензией происходит по реакции гидролиза и конденсации, а избыток смолы полимеризуется за счет отвердителя в ХТС.

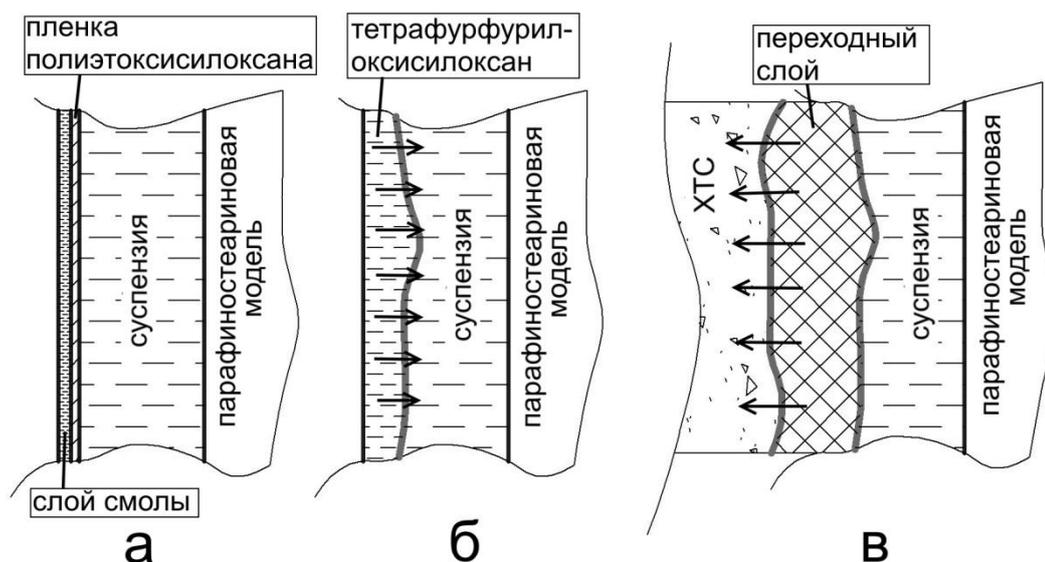


Рисунок 33 –Механизма соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС
 а – модель с нанесенным слоем суспензии и смолы; б – прохождение реакции перэтерификации между полиэтоксисилоксаном суспензии и фурфуроловым спиртом смолы; в – образование переходного слоя между суспензией и формой из ХТС;

При использовании различных марок смол были получены различные результаты прочности соединения. Испытания проводились на образцах «восьмерка», одна половина которой моделировала форму из ХТС, а другая парафиностеариновую модель. Результаты показаны в таблице 10. Наибольшую прочность обеспечивала смола марки КФ65.

Таблица 10 – Результаты измерения прочности соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС

№	Марка смолы	Значение прочности соединения, Н/см ²			Среднее значение прочности соединения по 3-м образцам, Н/см ²
1	Furtolit	17	17	18	17
2	БС40	9	9	9	9
3	МЗ	8	8	8	8
4	КФ65	22	22	22	22
5	Без смолы между противопопригарным покрытием и ХТС (смола марки – КФ65; отвердитель – ортофосфорная кислота)	6	5	7	6

Из рисунка 34 видно, что в месте контакта ХТС и противопригарного покрытия со слоем смолы КФ65 образуется переходный слой, который представляет собой частицы песка, смоченные суспензией, что подтверждает предложенный механизм.

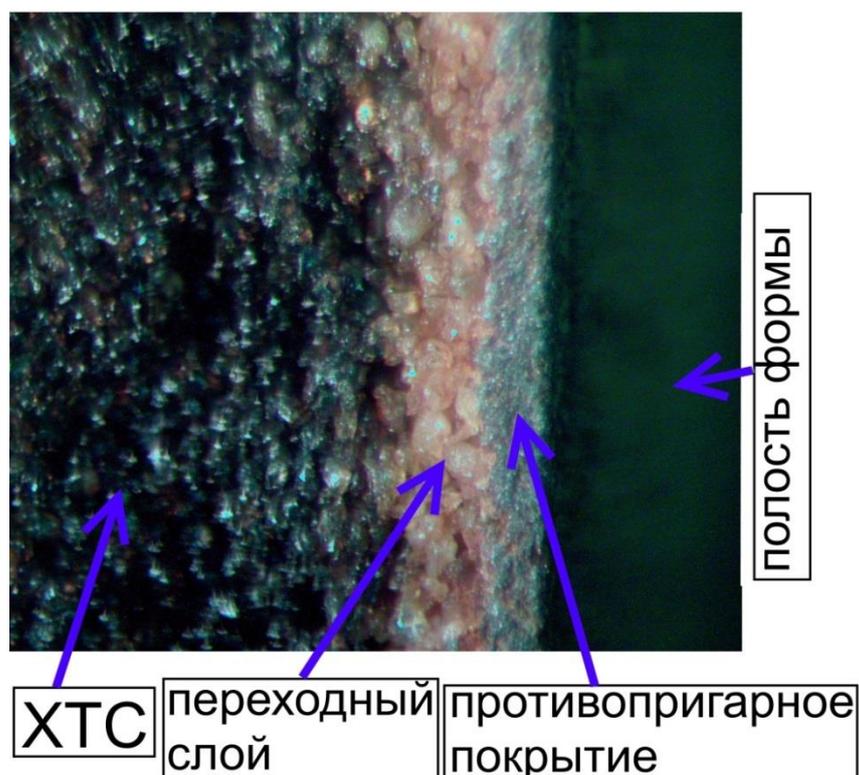


Рисунок 34 - Соединение противопригарного покрытия с формой из ХТС с нанесенным слоем смолы КФ65 между ними

3.3. Исследование разделительных составов

Как известно из технологии ЛВМ, суспензия, прочно удерживается на поверхности парафиностеариновой модели. Поэтому, для осуществления предложенной технологии необходимо было подобрать разделительный состав, который позволял бы без повреждения отделять куски формы с противопригарным покрытием от модели. Такие составы представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Исследуемые разделительные составы

№	Название разделительного состава	Толщина пленки при однократном покрытии модели (по паспорту), мкм
1	WD-40 (производитель «WD-40»)	4 – 5
2	КС-М (производитель «пента-юниор» ТУ 9721-004-54736950-2003)	5 – 7
3	Cramolin-Silicon (производитель «Cramolin»)	6 – 8
4	Трансформаторное масло (ГОСТ 10121-76)	5 – 30
5	Мыльный раствор (ГОСТ 31696-2012)	1 – 3
6	Универсальное моющее средство фирмы «пента» (ТУ 2383-006-40245042-99)	1 – 3

Предварительный отбор разделительных составов, позволяющих отделить противопригарное покрытие от модели, проводился на парафиностеариновых пластинках, имеющих на поверхности рельеф в виде насечек глубиной 2 мм и длиной 15 мм (рис. 35), на которую наносился разделительный состав, противопригарное покрытие и ХТС. Оценка эффективности разделительного состава производилась по количеству противопригарного покрытия, оставшегося на модели после снятия ХТС.

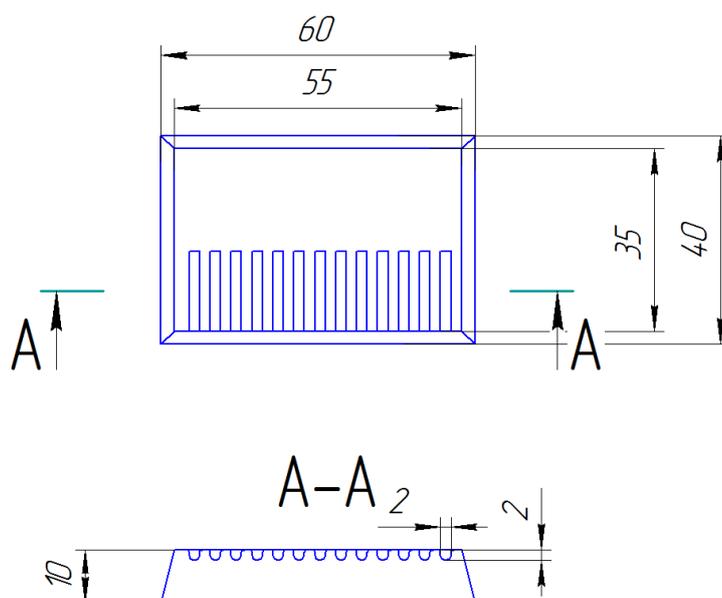


Рисунок 35 – Модель из ПС50-50 с рельефом для отбора разделительных смазок

Разделительные составы под номерами 4, 5, 6 (таб. 11) показали неудовлетворительный результат (рис. 36). При их использовании противопригарное покрытие не отделялось от модели.



Рисунок 36 – Модель с разделительным составом № 4 (таб. №10) после снятия ХТС

Разделительные составы под № 1, 2 и 3 позволили снять противопригарное покрытие с модели (рис. 37), поэтому, для более тщательного исследования проводилось определение усилия соединения противопригарного покрытия с моделью. Для этого испытывались образцы «восьмерка», методика изготовления которых представлена в п.2.5. Результаты измерений представлены в таблице 12.



Рисунок 37 – Модель с разделительным составом № 1 (таб. №10) после снятия ХТС

Таблица 12 – Величина усилия соединения противопригарного покрытия с моделью из ПС50-50

№	Тип разделительного состава	Величина усилия соединения (усилия разрыва), Н/см ²	Среднее значение прочности соединения по 3-м образцам, Н/см ²
1	WD-40	14	13
		13	
		13	
2	КС-М	10	9
		9	
		9	
3	Carmolin silikon	3,1	3
		3,1	
		3,1	

Согласно таблице 12 лучшие антиадгезионные свойства дает разделительный состав «Cramolin Silikon» (№3 в таб. 12), т.к. имеет минимальное значение усилия разрыва. Это позволяет использовать такой разделительный состав для отделения противопригарного покрытия от парафиностеариновой модели.

3.4. Опробование технологии нанесения противопригарного покрытия на поверхность формы из ХТС

На основании проведенных исследований была разработана технология получения художественной отливки в кусковую форму из ХТС с противопригарным покрытием, которая была опробована в производственных условиях.

С помощью вискитовой формы была получена парафиностеариновая (ПС50-50) модель отливки «болотная идиллия» скульптор О.Г. Закоморный [64]. Перед началом изготовления кусковой формы, модель покрывалась разделительным составом «Cramolin Silikon» (рис. 38). Затем на поверхность модели в месте первого предполагаемого куска, наносилась суспензия (рис.39), слой смолы марки КФ65, и ХТС (КФ65 1,2 %; Н₃РО₄ 0,4%). Аналогично были изготовлены все куски формы (рис.40).



Рисунок 38 – Модель с нанесенным разделительным составом «Cramolin Silikon»



Рисунок 39 – Модель с нанесенным слоем суспензии



Рисунок 40 – Куски формы из ХТС с противопригарным покрытием

После полного затвердевания кусков, форма разбиралась. При этом модель ломалась в местах поднутрений, а её остатки удалялись при помощи ножа. Затем прорезались литниковые каналы, форма собиралась и заливалась кремнистой латунью ЛЦ16К4. На рисунке 41 показана полученная отливка после удаления литниковой системы.



Рисунок 41 – Отливка «болотная идиллия», полученная литьем в кусковую форму из ХТС с облицовочным противопригарным покрытием

Для определения степени влияния противопригарного покрытия на чистоту поверхности отливки, на профилографе MarSurf M 300 производилось измерение её шероховатости. Образец вырезался из отливки, в месте, имеющем кривизну поверхности близкую к плоской (или имеющий ровную прямую полосу длиной 20 – 25 мм), размерами 20 x 50 мм. Измерение шероховатости производилось с двух сторон образца, поскольку с одной стороны металл контактировал с поверхностью формы имеющей противопригарное покрытие, а с другой – ХТС без покрытия (стержень). Для каждого образца проводилось по 3 измерения. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Результаты измерения шероховатости поверхности, полученной при заливке кремнистой латуни марки ЛЦ16К4 в форму из ХТС с применением противопригарного покрытия и без

Сторона образца	Показатель шероховатости поверхности по Rz, мкм			Средняя величина шероховатости поверхности по 3-м образцам, мкм	Класс шероховатости	Обозначение по ГОСТ 2789-73
	1	2	3			
С противопригарным покрытием	23,9	25,4	26,6	25,3	4	Rz 25
Без противопригарного покрытия	59,8	57,9	59,1	58,9	3	Rz 63

Как показано в таблице 13, применение разработанной технологии нанесения противопригарного покрытия позволяет уменьшить шероховатость поверхности более чем в 2 раза (с 63 до 25 мкм) и увеличить класс шероховатости на один пункт.

Таким образом, предложенная технология дает возможность получения надежного соединения противопригарного покрытия с формой из ХТС, которое позволяет получить поверхность на один класс шероховатости выше, обеспечивает отсутствие пригара на поверхности отливок и способствует точному воспроизведению рельефа модели без его искажения. А также, за счет сокращения времени

на механическую обработку, позволяет уменьшить время производственного цикла изготовления отливки примерно в 2 раза.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ СПЛАВОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХУДОЖЕСТВЕННОМ ЛИТЬЕ

В отличие от ЛВМ, при использовании форм из ХТС невозможно обеспечить заполнение тонкостенных художественных отливок за счет подогрева формы перед заливкой. По этой причине решающее значение при использовании форм из ХТС имеет жидкотекучесть сплавов.

Повысить жидкотекучесть сплавов возможно путем определения оптимального состава с достаточно высокой точностью. Для этого необходим способ измерения жидкотекучести, позволяющий улавливать изменение её величины при небольшом легировании и учитывающий особенности плавки медных сплавов. Из литературного обзора было установлено, что наиболее чувствительным является способ определения жидкотекучести вакуумным всасыванием. Поэтому, эта часть работы посвящена разработке методики измерения жидкотекучести медных сплавов способом вакуумного всасывания и её опробованию, а также определению оптимального состава кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х.

4.1. Разработка установки для определения жидкотекучести медных сплавов методом вакуумного всасывания

Основным фактором, обеспечивающим точность определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, является постоянство разрежения. Для этого в разработанной установке использовался форвакуумный насос с чувствительным натекателем, в отличие от реверсивных баков, которые применялись ранее [45 – 46]. Установка может работать в двух режимах. При подключении одной кварцевой трубки происходит измерение жидкотекучести одного сплава. Использование двух кварцевых трубок, подключенных к системе посредством тройника, позволяло определять жидкотекучесть исследуемого сплава в сравнении с эталоном.

Эти измерения особенно точные, т.к. ряд факторов дополнительно стабилизировался, а именно: одинаковая температура расплавов в обоих тиглях, т.к. они расположены в отверстиях одного графитового блока; постоянное разрежение за счет натекателя и одной вакуумной системы, что обеспечивает одинаковое время проведения измерения и скорость подъема металла в трубках; одинаковая высота и температура трубок.

Достоинством метода по сравнению со стандартными является быстрота проведения измерений, что важно при исследовании жидкотекучести медных сплавов т.к. в них содержатся летучие компоненты, такие как Zn и Sn. Это достигается за счет использования для исследования небольших навесок исследуемого сплава, что также сокращает расходы на проведение исследования. Использование графитового блока обеспечивает восстановительную атмосферу, что позволяет предотвратить окисление без использования покровных флюсов.

Величина подъема медного расплава в кварцевых трубках изменялась в зависимости от глубины их погружения в расплав. Поэтому для получения высокой сходимости результатов измерения, трубки погружались на одинаковую глубину. Для этого была изготовлена стойка, которая имеет механизм макроподачи, состоящий из вала с резьбой (1 на рис. 42), винта макроподачи (2), и подвижной платформы (3) с микроподачей (подвижная часть (5) и винт (6)). Макроподача позволяла регулировать высоту в зависимости от длины кварцевых трубок (8), а микроподача использовалась для погружения трубок в расплав с точностью до 0,3 мм. Глубина погружения контролировалась при помощи линейки (4). Фиксация кварцевых трубок происходила на подвижной части механизма микроподачи, приводимой в движение микровинтом (6). Таким образом, достигались одинаковые условия погружения и время прогрева обоих трубок.

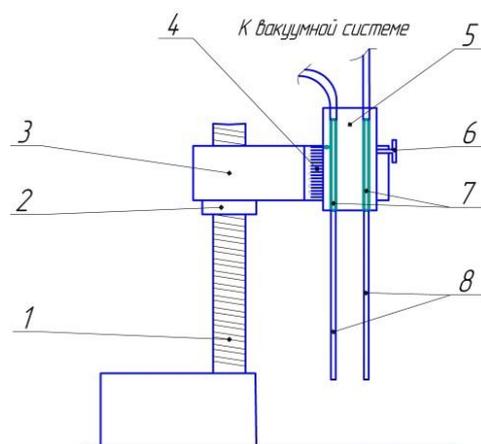


Рисунок 42 – Схема механизма погружения кварцевых трубок в расплав
 1 – вал с резьбой; 2 – винт макроподдачи; 3 – подвижная платформа;
 4 – линейка; 5 – подвижная часть механизма микроподдачи;
 6 – винт микроподдачи; 7 – направляющие; 8 – кварцевые трубки.

Опробование установки производилось при исследовании жидкотекучести сплавов кремнистой латуни ЛЦ16К4 из чушек поставляемых с завода изготовителя. Для сравнения результатов использовалась общепринятая спиральная проба. Форма спиральной пробы изготавливалась из ХТС с использованием разработанного противопригарного покрытия. В установке измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания использовались кварцевые трубки диаметром 4 мм. Предварительные исследования показали, что величина жидкотекучести при использовании кварцевых трубок, покрытых противопригарным покрытием, не отличалась от результатов жидкотекучести при использовании стандартных трубок. Поэтому в дальнейших опытах использовались стандартные кварцевые трубки. Химический состав образцов представлен в таблице 14.

Для оценки точности измерения использовался параметр стандартного квадратичного отклонения, т.к. он показывает разброс показаний от среднего значения эксперимента и позволяет судить о точности метода. Результаты опробования приведены в таблице 15.

Таблица 14 – Химический состав отобранных для опробования сплавов кремнистой латуни ЛЦ16К4

№	Легирующие компоненты, %			примеси, %					
	Cu	Zn	Si	Al	Mn	Sn	Pb	Fe	Sb
1	78,4	18,13	3,32	0,01	0	0,06	0,04	0,09	0,01
2	78,4	18,14	3,3	0,01	0	0,06	0,05	0,08	0,02
3	78,5	17,9	3,42	0,01	0	0,09	0,07	0,1	0
4	78,4	17,95	3,42	0,02	0,01	0,13	0,08	0,1	0,02
5	78,3	17,98	3,5	0,02	0,01	0,08	0,06	0,1	0,03
6	78,8	17,75	3,3	0,01	0	0,09	0,02	0,1	0,02
7	78,3	18,02	3,2	0,01	0,02	0,07	0,08	0,34	0,03
8	78,2	18,18	3,15	0,02	0,01	0,07	0,09	0,35	0

Таблица 15 – Результаты измерения жидкотекучести кремнистой латуни различного состава на установке вакуумного всасывания (ВВ) и на спиральной пробе (СП)

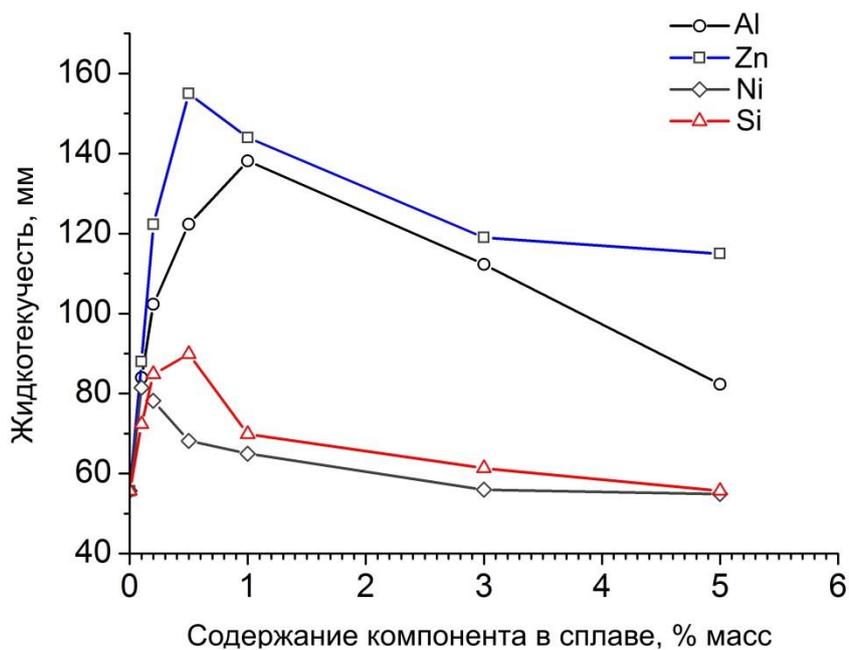
№	Тип пробы	Величина жидкотекучести, мм			Средняя величина жидкотекучести, мм	среднее квадратичное отклонение, мм
		80	78	80		
1	ВВ	80	78	80	79,3	1,2
	СП	605	630	610	615,0	13,2
2	ВВ	81	80	79	80,0	1,0
	СП	595	615	622	610,7	14,0
3	ВВ	70	70	72,5	70,8	1,4
	СП	604	578	598	593,3	13,6
4	ВВ	70	70	65	68,3	2,9
	СП	580	573	558	570,3	11,2
5	ВВ	75	72,5	70	72,5	2,5
	СП	584	570	550	568,0	17,1
6	ВВ	57,5	60	62	59,8	2,3
	СП	580	553	577	570,0	14,8
7	ВВ	73	75	75	74,3	1,2
	СП	600	634	608	614,0	17,8
8	ВВ	70	72,5	72,5	71,7	1,4
	СП	600	611	634	615,0	17,3

Из таблицы 15 видно, что величина среднего квадратичного отклонения параллельных измерений жидкотекучести на установке вакуумного всасывания, которая рассчитывалась по стандартной методике, не превышала 2,5 %. Аналогичный показатель спиральной пробы составляет 10 – 18 %. Опробование показало, что установка вакуумного всасывания значительно чувствительнее спиральной пробы. Например, в сплаве № 8 (таб. 14, 15) спиральная проба не показала отли-

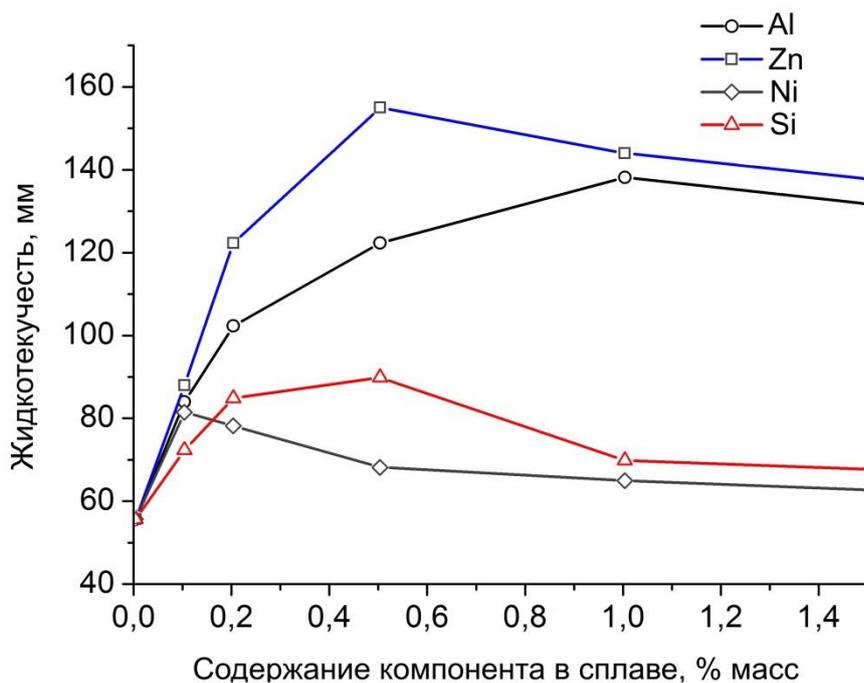
чия жидкотекучести связанное с высоким содержанием примеси железа, тогда как установка вакуумного всасывания позволила выявить снижение жидкотекучести. Таким образом, разработанная установка измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания позволяет с высокой точностью улавливать изменения жидкотекучести при легировании расплава от 0,1 %масс. Важно, что при измерении жидкотекучести методом вакуумного всасывания значительно сокращается время эксперимента и масса потребляемого металла. Таким образом, при исследовании влияния содержания легирующих компонентов и примесей на жидкотекучесть медных сплавов в работе использовалась разработанная установка.

4.2. Исследование влияния небольших добавок легирующих элементов на жидкотекучесть меди

Чтобы определить, как легирующие элементы влияют на жидкотекучесть художественных сплавов, проводили исследование бинарных систем на основе меди. Для этого были выбраны Cu – Al, Cu – Zn, Cu – Si, Cu – Ni поскольку, как показал литературный обзор, они являются базовыми для большинства художественных сплавов. Легирование расплава осуществлялось с шагом 0,1 %. Исследование проводилось способом вакуумного всасывания при перегреве расплава в 100 °С над точкой ликвидуса по 3 измерения на каждую точку. Результаты представлены на рисунке 43.



а



б

Рисунок 43 – Зависимость жидкотекучести меди от содержания Al, Zn, Ni, Si при температуре перегрева в 100°C над линией ликвидуса

а – общий вид; б – увеличенная область от 0 до 1,5% легирующего компонента.

Результаты позволили выявить необычное явление в медных сплавах. Как показали исследования, жидкотекучесть чистой меди значительно возрастает при

добавлении небольшого количества (0,1%) легирующего компонента, а при дальнейшем легировании происходит плавное снижение этого свойства. Согласно диаграммам состояния, жидкотекучесть чистых металлов выше, чем у сплавов, т.к. их интервал кристаллизации равен нулю, а затвердевание происходит при постоянной температуре, однако, в медных сплавах эта зависимость нарушается. Это связано с тем, что основным фактором, влияющим на жидкотекучесть, здесь является не интервал кристаллизации, а значительное изменение теплопроводности меди уже при добавлении сотых процентов легирующего компонента.

Медь имеет хорошую теплопроводность и низкую жидкотекучесть, поскольку интенсивно отводит тепло в форму. Добавление небольшого количества легирующего элемента значительно снижает её теплопроводность (например, теплопроводность меди составляет 437,1 Вт/м·К, а при добавлении 0,5% алюминия значение теплопроводности снижается до 160 Вт/м·К), что обеспечивает более медленный отвод тепла и как следствие повышение жидкотекучести. Дальнейшее легирование приводит к увеличению двухфазной области связанному с увеличением интервала кристаллизации сплава, и при содержании 0,5 % Zn; 1 % Al; 0,5 % Si; 0,1 % Ni, этот фактор становится преобладающим, из-за чего и происходит снижение жидкотекучести сплава. Сопоставление графиков изменения жидкотекучести и теплопроводности в зависимости от содержания легирующего компонента (рис. 44 (а – в)) с расчётными диаграммами состояния, полученными в «Thermo-Calc» подтверждает это предположение. Например, при легировании меди алюминием (а), увеличение жидкотекучести происходит до концентрации 1% Al, при этом интервал кристаллизации практически не изменяется, а теплопроводность снижается с 437,1 до 145 Вт/м·К. При 3%Al – интервал составляет 7 °С, а теплопроводность 120 Вт/м·К, чем и обусловлено снижение показателя жидкотекучести. Аналогичная зависимость прослеживается и в других исследованных сплавах, что согласуется с литературными данными и подтверждает высокую точность измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания.

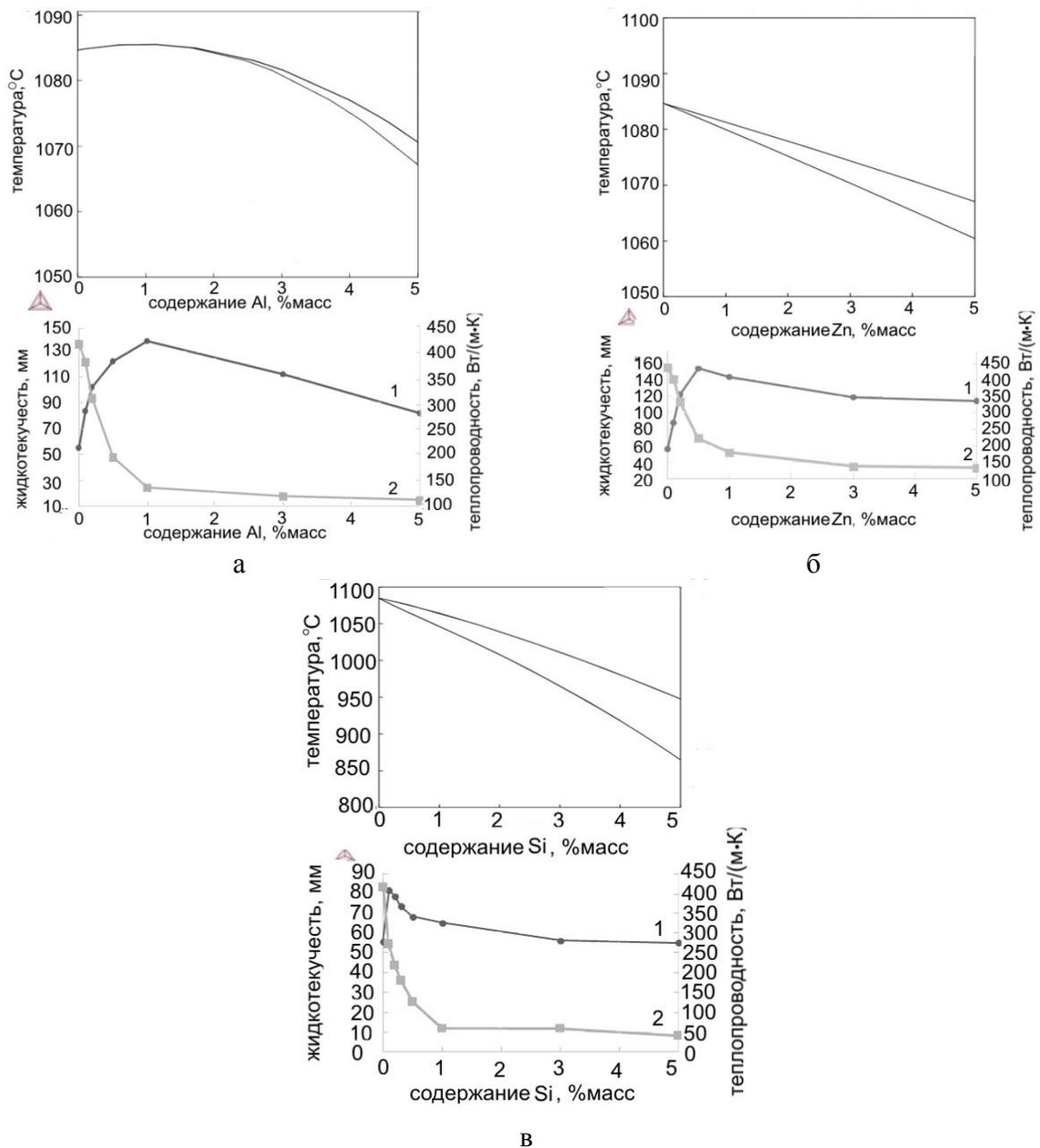


Рисунок 44 – Графики «состав – жидкотекучесть – теплопроводность» сплавов на основе меди легированной Al (а), Zn (б) и Si (в)

1 – график изменения жидкотекучести при легировании; 2 – график изменения теплопроводности при легировании.

4.3. Исследование жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4

Чтобы определить состав кремнистой латуни, имеющий максимальную величину жидкотекучести, на установке вакуумного всасывания испытывались сплавы, содержащие цинк и кремний по нижнему и верхнему пределу, допускаемому ГОСТ 17711-93 (таб. 16).

Таблица 16 – Химический состав кремнистой латуни марки ЛЦ16К4 по ГОСТ 17711-93

Сплав	Легирующие элементы, % масс			Примесей не более, %масс								
	Cu	Zn	Si	Al	Pb	Mn	Sn	Fe	Sb	P	Ni	Сумма при- месей
ГОСТ 17711-93	Ост.	14,5 - 19	3 – 4,5	0,04	0,5	0,8	0,3	0,6	0,1	0,1	0,2	1,5

Для определения жидкотекучести в графитовом блоке установки расплавлялась навеска латуни без примесей, содержащая 14,5 или 19 % цинка. Затем производилось легирование кремнием от 3 до 4,5 % с шагом в 0,5 %. Жидкотекучесть измерялась при температуре перегрева выше точки ликвидуса в 100 °С. Результаты, представлены в таблице 17 и на рисунке 45. Для сравнения в таблице 17 (образец № 9) представлены усредненные данные (15 образцов) жидкотекучести кремнистой латуни, поставляемой в виде чушек с завода изготовителя.

Таблица 17 – Результаты исследования влияния содержания Zn и Si на жидкотекучесть кремнистой латуни ЛЦ16К4

№	Содержание, %масс		Температура ликвидуса, °С	Температура за- ливки, °С	Средняя величина жидко- текучести по трем опытам, мм
	Si	Zn			
1	3,0	14,5	952	1052	80,0
2	3,5	14,5	928	1028	79,6
3	4,0	14,5	913	1013	76,8
4	4,5	14,5	891	991	78,2
5	3,0	19	887	987	82,6
6	3,5	19	876	976	81,6
7	4,0	19	842	942	78,5
8	4,5	19	838	938	79,3
9	3 – 4,5	14,5 - 19	-	-	76,1

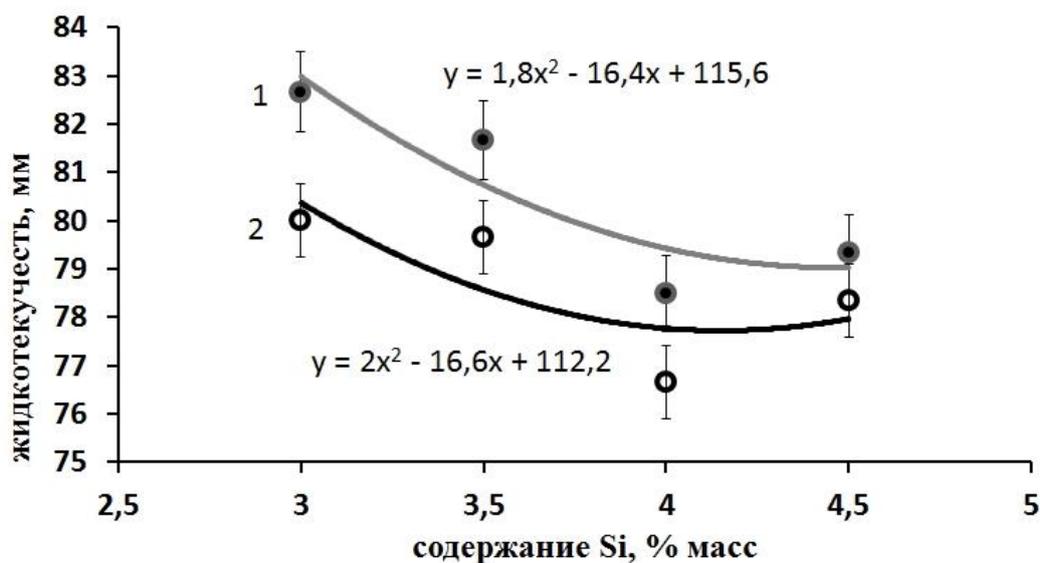


Рисунок 45 – Влияние содержания Si на жидкотекучесть латуни ЛЦ16К4 с 19 % Zn (1) и 14,5 % Zn (2)

Полученные данные показывают незначительное изменение жидкотекучести кремнистой латуни в интервале концентраций легирующих элементов (Si и Zn) допускаемых ГОСТ 17711-93. Сплав, содержащий 3 % Si и 19 % Zn (№5 в таб. 17) имеет лучшую жидкотекучесть, которая на 8% выше, чем у сплава с усредненным значением жидкотекучести (№9 в таб. 17).

Для получения численного выражения характера влияния легирующих элементов на жидкотекучесть кремнистой латуни применялся регрессионный анализ. Все расчёты производились для 95 % значимости результатов.

Была получена адекватная математическая модель (фор. 21), которая прошла статистические проверки по критериям Стьюдента (t – критерий) и Фишера (F – критерий):

$$Y = 79,9 + 1,08 \cdot X_1 - 1,41 \cdot X_2 \quad (21)$$

здесь Y – значение жидкотекучести, мм;

X_1 ; X_2 – кодированное содержание Zn и Si (соответственно) в сплаве.

Результаты математического расчета совпали с экспериментальными данными и показали, что увеличение содержания цинка в сплаве приводит к увеличению жидкотекучести, а кремния – к снижению.

На основании этих данных была построена поверхность отклика функции жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4 для легирующих компонентов в интервалах концентраций, допускаемых ГОСТ 1771-93, которая наглядно показывает степень изменения значений в этой области (рис. 46).

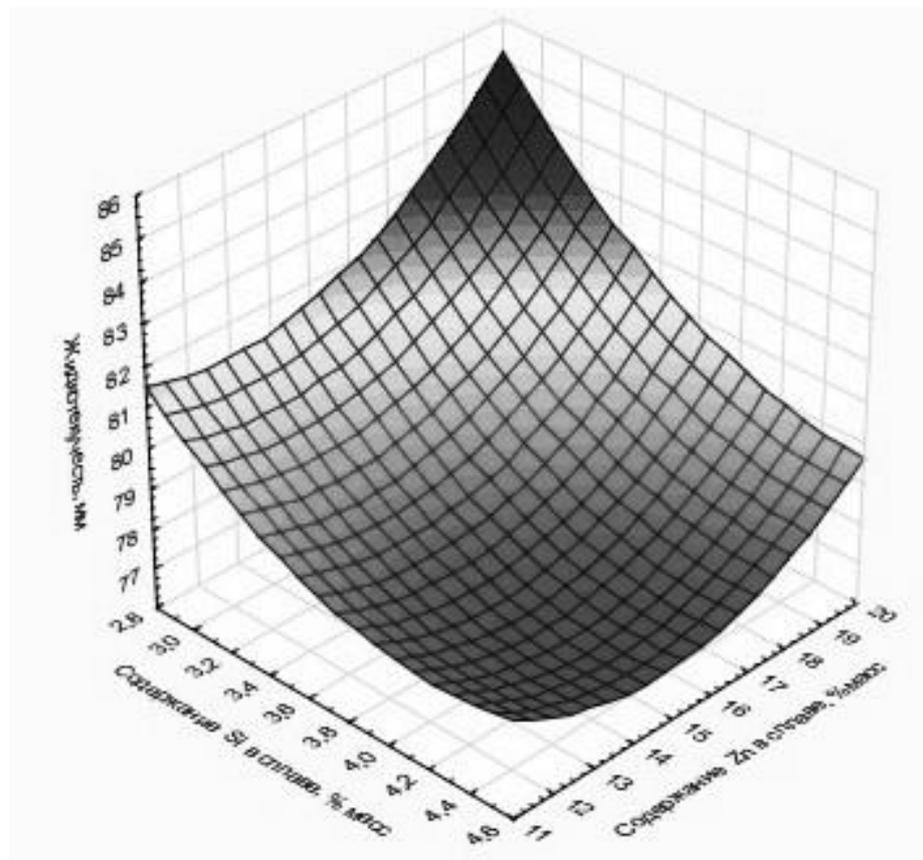


Рисунок 46 – Поверхность отклика функции жидкотекучести сплава ЛЦ16К4 в интервале концентраций, регулируемых ГОСТ 17711-93

Анализ литературных источников показал, что примеси кремнистой латуни существенно влияют на жидкотекучесть. Так в [27] отмечается положительное влияние Al и отрицательное Mn, Fe, Pb, As, Sb, Bi, а примеси Sn и P не оказывают влияния. Автор [65] указывает на положительное влияние Fe совместно с Mn, Al и Ni. Поэтому в работе проводили исследование влияния примесей на жидкотекучесть кремнистой латуни, которые допускаются ГОСТ 17711-93.

Для сокращения числа опытов при проведении исследования воспользовались дробным факторным экспериментом типа 2^{4-1} и регрессионным анализом. Такой подход позволил оценить влияние на жидкотекучесть сплава не только каждого компонента в отдельности, но и их совместные действия. Уровни варьирования устанавливались таким образом, чтобы верхний предел соответствовал максимально допустимой концентрации примеси в сплаве, а нижний – её отсутствию. За основу был выбран сплав Cu – 19 % Zn – 3 % Si (№ 5 в таб. 17), поскольку он показал лучшую жидкотекучесть. Исследования проводились при перегреве выше точки ликвидуса на 100 °С, результаты представлены в таблице 18, а полученное уравнение регрессии – формулой 22.

Таблица 18 – Результаты исследования влияния примесей на жидкотекучесть кремнистой латуни ЛЦ16К4

номер опыта	Содержание примесей в сплаве, %масс						Среднее значение жидкотекучести по 3-м опытам, мм	Среднеквадратичное отклонение, %
	Al	Pb	Mn	Sn	Fe	Sb		
1	0	0	0	0	0,6	0,1	84,4	0,33
2	0,04	0	0	0,3	0	0	83,8	0,33
3	0	0,5	0	0,3	0	0,1	80,8	2,33
4	0,04	0,5	0	0	0,6	0	85,8	1,33
5	0	0	0,8	0,3	0,6	0	88,4	0,33
6	0,04	0	0,8	0	0	0,1	101,1	1,00
7	0	0,5	0,8	0	0	0	99,8	0,33
8	0,04	0,5	0,8	0,3	0,6	0,1	89,1	1,00
9	0	0	0	0	0	0	82,6	-

$$Y = 89,1 + 0,79X_1 + 5,45X_3 - 3,63X_4 - 2,23X_5; \quad (22)$$

здесь Y – значение жидкотекучести, мм;

X_1 ; X_3 ; X_4 ; X_5 – содержание Al, Mn, Sn, Fe соответственно.

Уравнение регрессии, позволило установить, что наибольшее влияние оказывает примесь марганца, которая приводит к увеличению жидкотекучести кремнистой латуни на 20 %. Примесь алюминия незначительно увеличивает жидкоте-

кучесть, а олово и железо снижают её. Свинец не влияет на жидкотекучесть. Ранее проведенные исследования показали, что примеси фосфора и никеля также не оказывают влияния на жидкотекучесть сплава.

Для сравнения определяли жидкотекучесть сплавов кремнистой латуни с 0,8 % марганца и без, на спиральной пробе. Результаты представлены на рисунке 47.

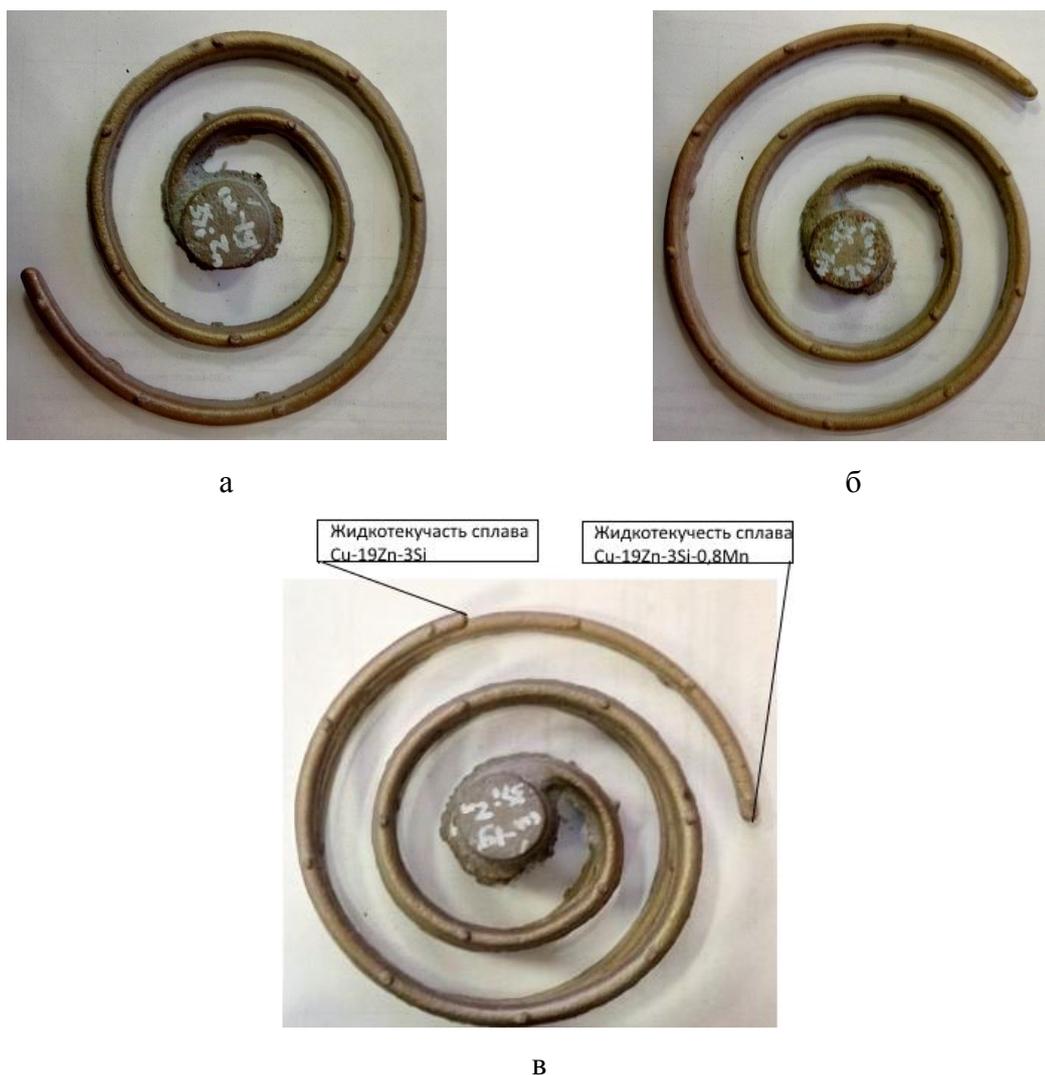


Рисунок 47 – Величина жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4 по спиральной пробе

а – Cu – 19 % Zn – 3 % Si; б – Cu – 19Zn % – 3 % Si – 0,8 % Mn; в – наложенные друг на друга спирали (верхняя Cu – 19 % Zn – 3 % Si, нижняя Cu – 19 % Zn – 3 % Si – 0,8 % Mn).

Среднее значение длины спиральной пробы кремнистой латуни ЛЦ16К4 без марганца составляла 600 мм (а), добавление марганца привело к увеличению длины заполненного канала до 775 мм (б). Наложенные друг на друга спирали (в) наглядно демонстрируют полученные результаты. Разница между значениями жидкотекучести составила 22 %.

Для выявления причины повышения жидкотекучести исследовались макроструктуры сплавов с добавлением марганца и без. Образцы изготавливались путем заливки исследуемых сплавов в холодную цилиндрическую стальную изложницу диаметром 20 мм. Поскольку в литом состоянии границы зерен плохо различимы, сплавы латуни с марганцем и без подвергались отжигу в течение 1 часа при 800 °С с последующей закалкой в воду. Для выявления границ зерен использовался 15 % водный раствор персульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈). Макроструктуры исследуемых сплавов показали, что добавление марганца в расплав кремнистой латуни привело к измельчению зерна (рис. 48). Величина зерна кремнистой латуни составляет 1,6 мм, а легированной марганцем – 1,2 мм.

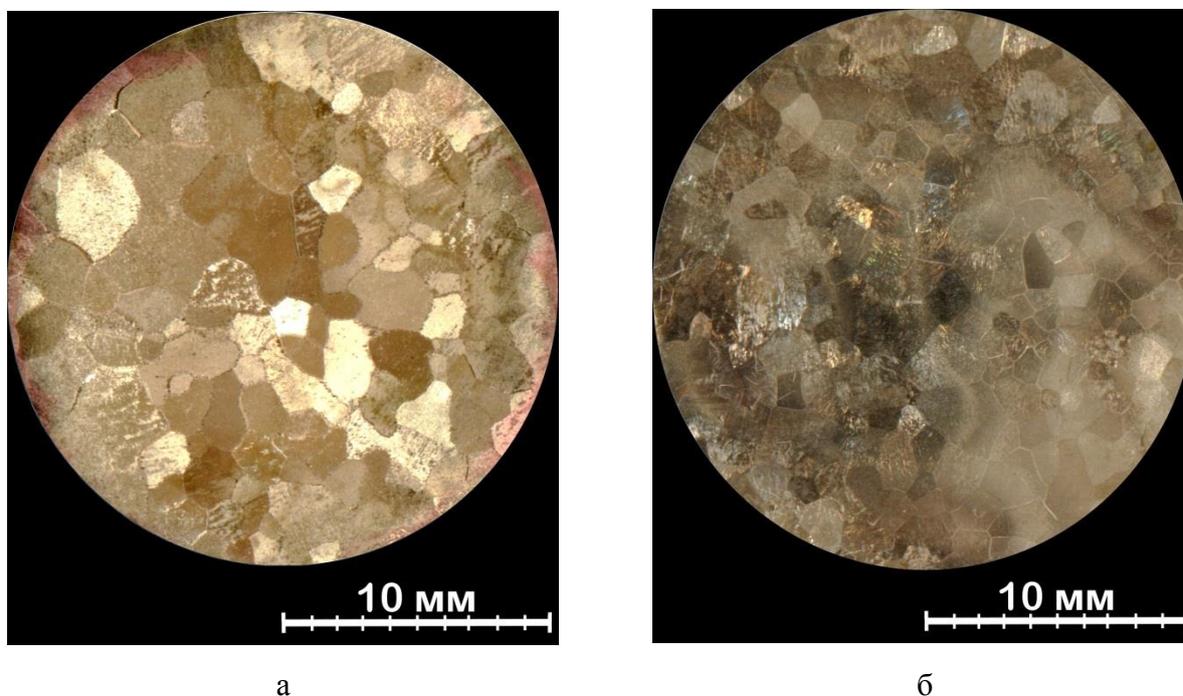


Рисунок 48 – Макроструктуры кремнистой латуни ЛЦ16К4 без примесей (а) и с добавлением 0,8 % марганца (б)

Исследование литых образцов на сканирующем электронном микроскопе (рис. 49) показало, что измельчение зерна происходит из-за образования фазы Mn_3Si .

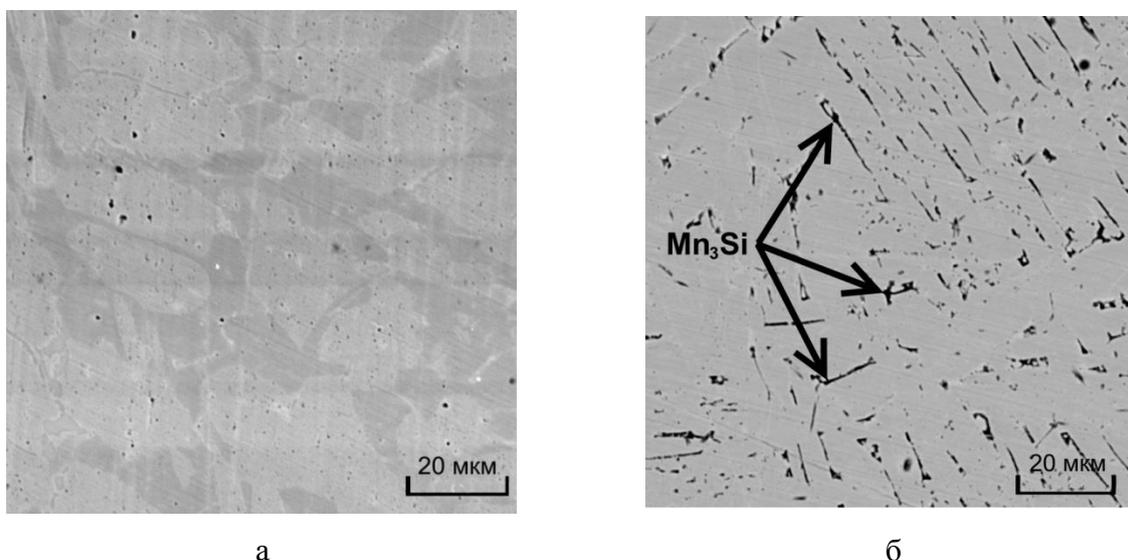


Рисунок 49 – Микроструктуры кремнистой латуни марки ЛЦ16К4 без марганца (а) и с добавлением 0,8% марганца (б), полученные на сканирующем электронном микроскопе

Согласно диаграмме состояния (рис. 50) фаза Mn_3Si образуется по перетектической реакции ($L + Mn_5Si_3 = Mn_3Si$) при температуре $850\text{ }^{\circ}C$ и относится к инконгруэнтно плавящимся [98]. По данным [66, 67, 47, 88] фаза Mn_5Si_3 зарождается из расплава при температурах $1070 - 1100\text{ }^{\circ}C$. Такие интерметаллиды могут существовать в расплаве латуни в твердом виде, могут служить центрами кристаллизации затвердевающего металла и измельчать зерно.

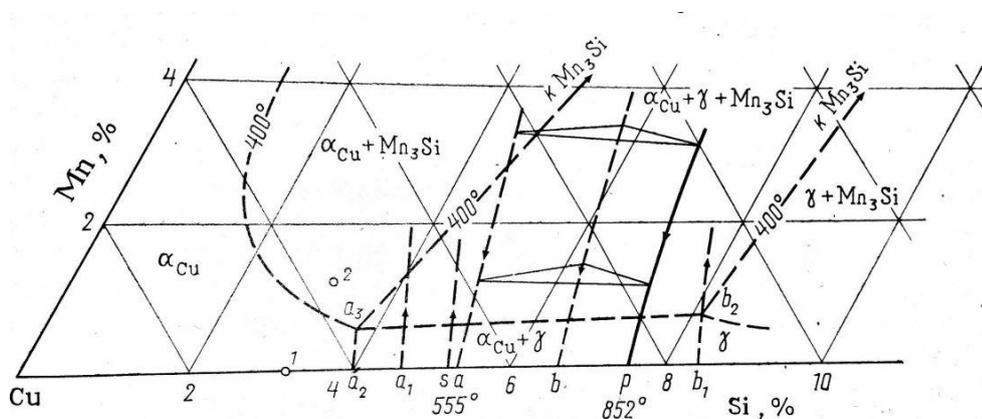


Рисунок 50 - Диаграмма состояния Cu - Si - Mn [87]

Фотографии структур дендритов исследуемых сплавов (рис. 51, 52), полученные при изучении литых образцов, вырезанных из слитков в области усадочной раковины (рис. 53), наглядно демонстрируют степень влияния марганца на их форму.

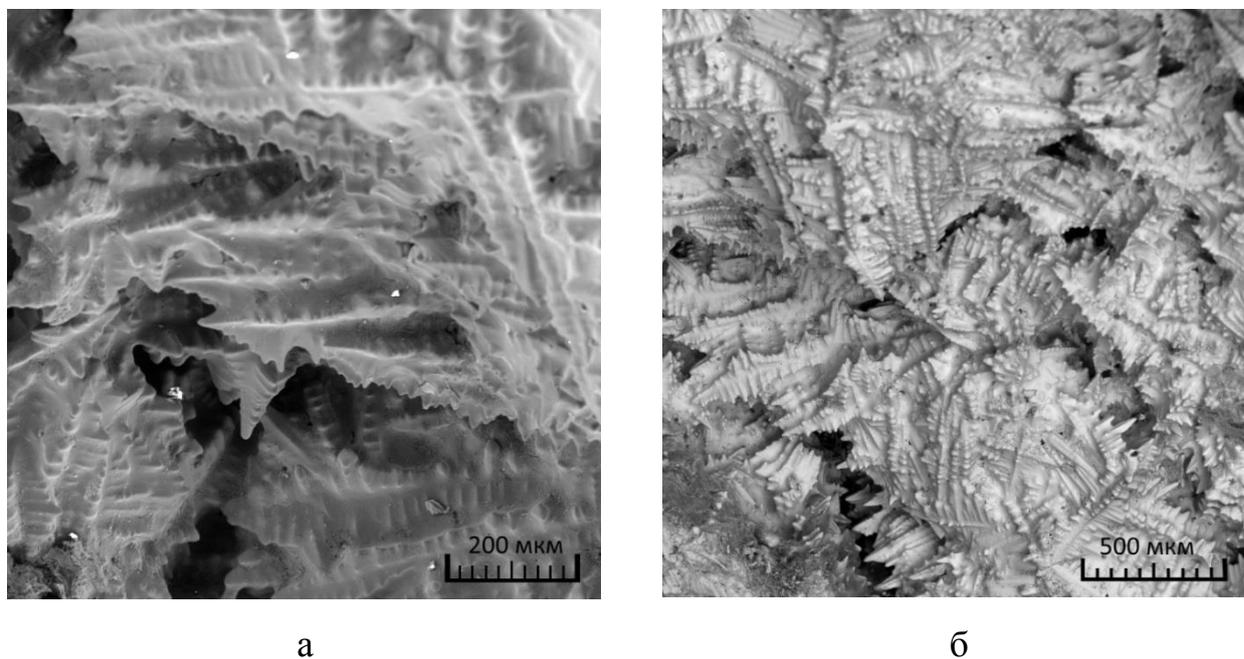


Рисунок 51 – Структура дендритов сплава Cu – 19 % Zn – 3 % Si при увеличении 250 (а) и 100 (б)

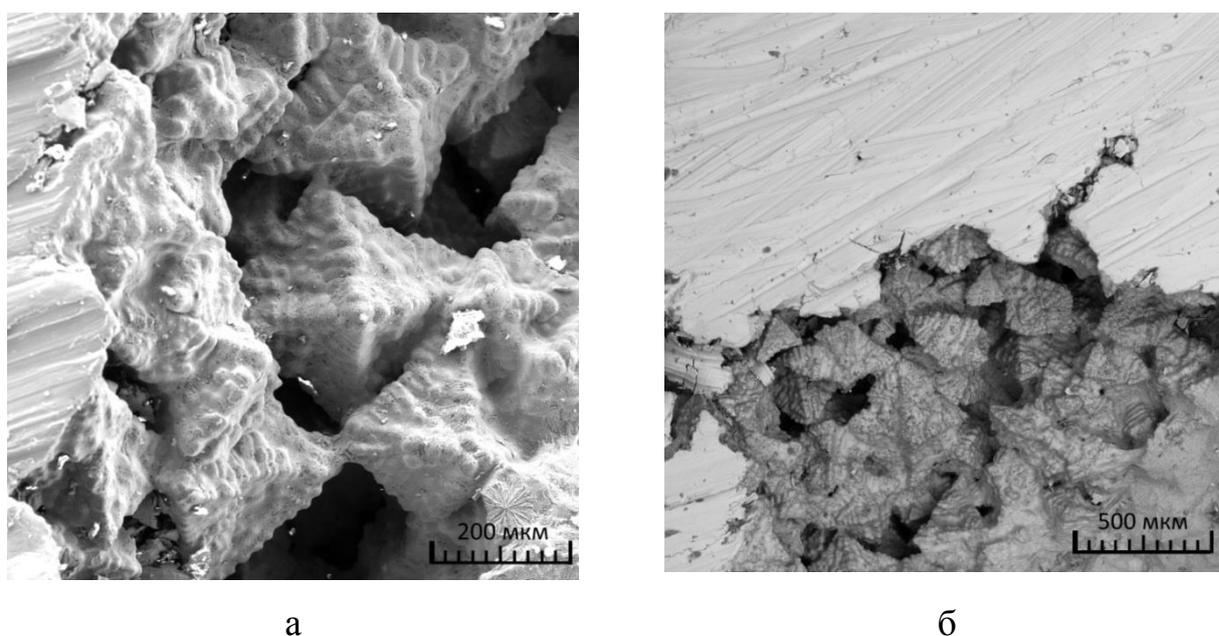


Рисунок 52 – Структура дендритов сплава Cu – 19 % Zn – 3 % Si – 0,8 % Mn при увеличении 250 (а) и 100 (б)

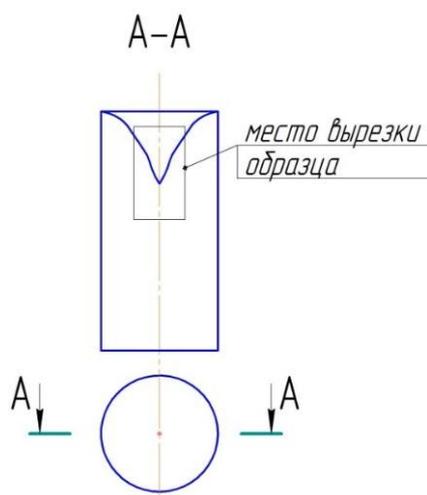


Рисунок 53 - Место вырезки образца из слитка

Дендриты сплава с марганцем (рис. 52) имеют компактную ромбическую форму, в отличие от разветвленных дендритов сплава без марганца (рис. 51). Такое изменение строения дендритов и образование фазы Mn_3Si может сказываться на кристаллизации сплава. Для подтверждения этого предположения проводился дифференциальный термический анализ (ДТА).

Кривые ДТА (рис. 54) показали, что добавление 0,8 % марганца к кремнистой латуни снижает не только температуру ликвидуса, но и интервал кристаллизации сплава на $9^\circ C$.

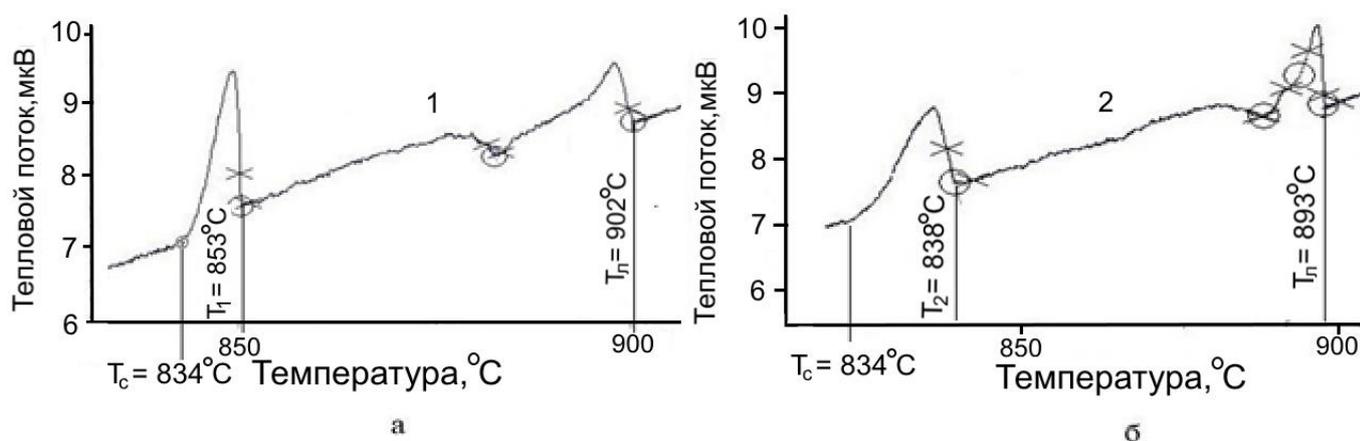


Рисунок 54 – Результаты ДТА для сплава кремнистой латуни с добавлением марганца (б) и без (а)

Построенные по результатам ДТА кривые темпа кристаллизации латуни с добавкой марганца и без в зависимости от температуры (рис. 55 а) показали, что после прохождения точки ликвидуса (902 °С исходная латунь и 893 °С латунь с добавкой марганца) темп кристаллизации незначительно возрастает, а затем снижается и остается постоянным на уровне 1 – 2 %/°С. После достижения температуры 855 °С (T_1) темп кристаллизации исходной латуни значительно увеличивается, тогда как латунь с добавкой 0,8 % марганца продолжает кристаллизоваться со скоростью 1 – 2 %/°С до температуры 838 °С (T_2), только после этого начинается увеличение темпа кристаллизации сплава. Результаты измерения температуры начала линейной усадки показывают, что усадка исходного сплава начинается при 855 °С, а с добавкой 0,8 % марганца при 840 °С.

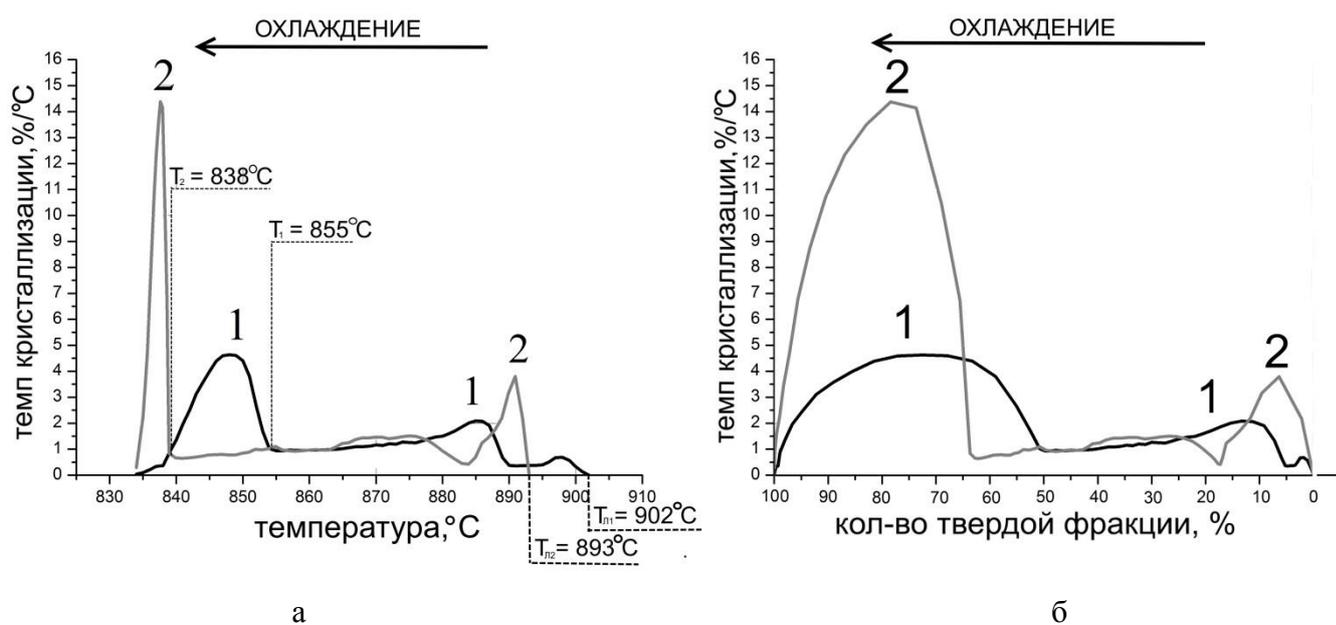


Рисунок 55 – Темп кристаллизации кремнистой латуни ЛЦ16К4 исходной (1) и с добавкой 0,8% марганца (2)

а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;

б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Это наглядно видно из построенной по результатам ДТА зависимости темпа кристаллизации от количества твердой фракции (рис. 55 б). У исходной латуни с темпом кристаллизации в 1 – 2 %/°С выделяется на 13 % меньше твердой фракции чем в сплаве с добавкой марганца.

Таким образом, добавление 0,8 % марганца к кремнистой латуни приводит к образованию эвтектической фазы Mn_3Si , за счет этого максимальное значение темпа кристаллизации смещается на 17 °С к температуре солидуса, когда сплав уже перестает течь. В результате этого жидкотекучесть латуни возрастает.

Увеличение жидкотекучести латуни при добавлении марганца приводит к изменению формозаполняемости, которая наглядно видна при использовании шариковой пробы. На рисунке 56 представлены образцы с марганцем и без, полученные по шариковой пробе, а на рисунке 57 а, б – графики толщины кромки по периметру отверстия (схема измерения толщины кромки отверстия показана на рис. 57 в, каждая точка на диаграмме соответствует месту измерения толщины).

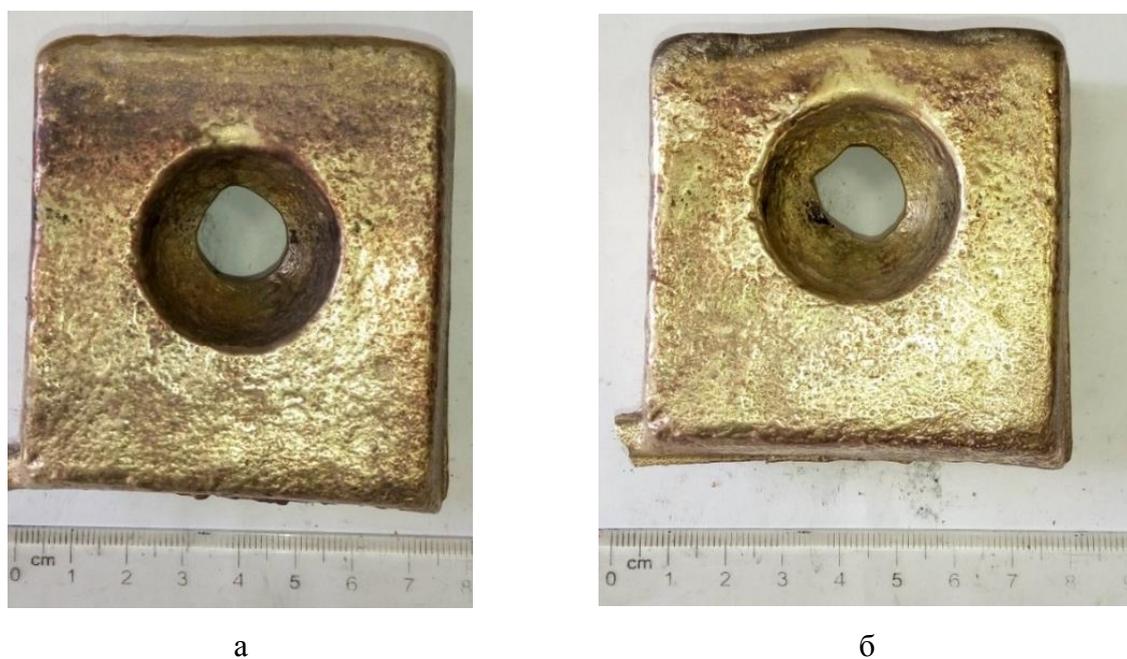


Рисунок 56 – Образцы кремнистой латуни без марганца (а) и с добавлением 0,8% марганца (б), полученные по шариковой пробе

при более высоком перегреве интенсивность увеличения жидкотекучести снижается.

Таблица 19 – Результаты исследования влияния температуры перегрева на жидкотекучесть латуни

№ варианта	Температура заливки, °С	Температура перегрева над точкой ликвидуса, °С	Среднее значение жидкотекучести сплавов, мм	
			Cu – 19 % Zn – 3 % Si	Cu – 19 % Zn – 3 % Si – 0,8 % Mn
1	990	100	82,6	98
2	1020	130	92,0	110,4
3	1050	160	96,2	118,2
4	1080	190	105,8	123,8
5	1110	220	108,7	135,8
6	1140	250	112,8	134,2
7	1170	280	115,4	138,5
8	1200	310	118,5	141,9

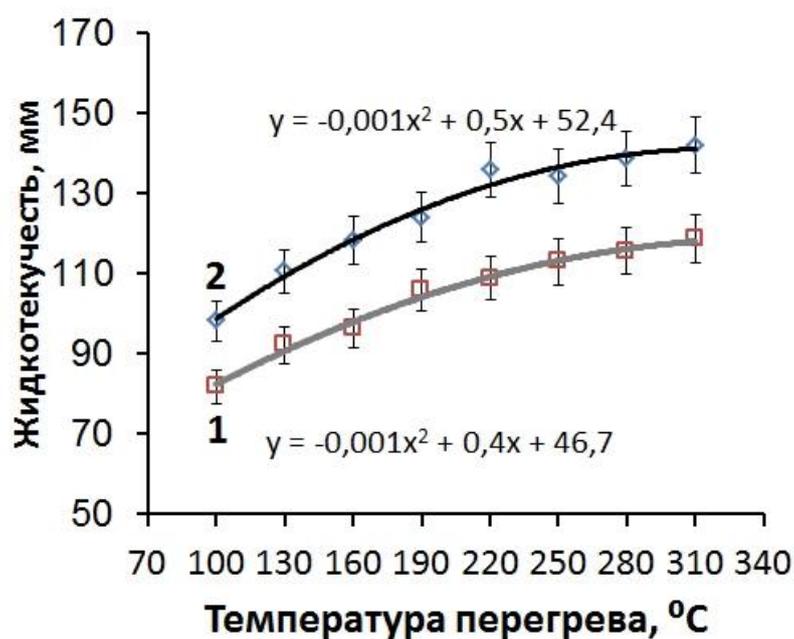


Рисунок 58 – Зависимость жидкотекучести кремнистой латуни без марганца (1) и с добавлением 0,8% марганца (2) от температуры перегрева

При проведении эксперимента было замечено что уже при перегреве в 150 – 170 °С наблюдается повышенный угар цинка. Чтобы определить допустимую температуру заливки, при которой угар цинка минимален, сплав, содержащий

3 % Si, 19 % Zn и 0,8 % Mn выдерживался 15 мин при различных температурах перегрева. Химический состав контролировался спектральным анализом до и после выдержки. Результаты исследований представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Угар цинка (средние значения) в зависимости от температуры перегрева в латуни с марганцем

№ образца	Содержание Si в сплаве, % масс	Температура перегрева над линией ликвидуса, °С	Содержание Zn в сплаве до и после выдержки, % масс		Угар Zn, % в мин
			до	после	
1	3,23	100	19,39	19,22	0,03
2	3,23	150	19,39	18,72	0,06
3	3,23	200	19,39	19,09	0,1

Интенсивный угар цинка наблюдается в образце № 3, что соответствует перегреву 200 °С. Таким образом, оптимальная температура заливки кремнистой латуни составляет 990 – 1020°С, что соответствует перегреву 100 – 130 °С. Однако кратковременный перегрев расплава на 200°С над температурой ликвидуса позволяет дополнительно увеличить жидкотекучесть на 25% (по сравнению с перегревом в 100 °С) при угаре цинка 0,1 % в минуту, что может быть использовано при изготовлении тонкостенных художественных отливок.

4.4. Исследование жидкотекучести нейзильбера МНЦ15-20

Для художественного литья наиболее часто в качестве сплава, позволяющего имитировать цвет серебра, используется нейзильбер марки МНЦ15-20. Оценка влияния легирующих компонентов и примесей на его жидкотекучесть производилась на установке вакуумного всасывания с использованием методики планирования эксперимента и регрессионного анализа. Состав нейзильбера изменялся в пределах, допускаемых ГОСТ 492 – 2006 (таб. 21).

Таблица 21 – Химический состав нейзильбера МНЦ15- 20 по ГОСТ 492 - 2006

Сплав	Легирующие элементы, % масс			Примеси не более, %масс						
	Ni	Zn	Cu	Mn	Fe	Si	Al	Pb	Mg	S
МНЦ15- 20	13,5 – 16,5	18 - 22	Ост.	0,3	0,3	0,15	0,01	0,02	0,05	0,01

При исследовании влияния легирующих компонентов на жидкотекучесть сплава реализовывался план типа 2². Содержание Ni и Zn в исследуемых сплавах соответствовало верхнему и нижнему пределу, допускаемому ГОСТ 492 – 2006. Результаты показаны в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты исследования влияния легирующих компонентов на жидкотекучесть нейзильбера МНЦ 15-20, полученные на установке вакуумного всасывания

№	Zn, %масс	Ni, %масс	Средняя величина жидкотекучести по 3-м опытам, мм	Среднеквадратичное отклонение, %
1	18	13,5	53,66	0,33
2	22	13,5	47,00	0,00
3	18	16,5	53,33	0,33
4	22	16,5	46,67	0,08

Полученные данные показывают, что изменение содержания Ni и Zn незначительно влияет на жидкотекучесть нейзильбера. Сплавы, содержащие 18 % цинка (№ 1 и 3 в таб. 22) имеют жидкотекучесть всего на 10 % выше, чем сплавы с 22 %, а увеличение содержания никеля не изменяет жидкотекучесть. Лучшей жидкотекучестью обладает сплав, содержащий 18 % Zn и 13,5 % Ni.

Составленное уравнение регрессии (фор. 23) подтверждает полученные результаты. На жидкотекучесть нейзильбера влияет только содержание цинка, а отрицательный знак при коэффициенте уравнения указывает на то, что при увеличении его содержания величина жидкотекучести будет снижаться.

$$Y = 50,17 - 3,33 \cdot X_1, \quad (23)$$

здесь Y – жидкотекучесть, мм;

X₁ – содержание Zn в сплаве, % масс.

При исследовании влияния примесей на жидкотекучесть реализовывался дробный план типа 2^{4-1} . Согласно ранее проведенным исследованиям Al значительно увеличивает жидкотекучесть нейзильбера, а Pb, Mg, S, не оказывают влияния [71 – 73]. Поэтому, в работе содержание Al увеличено до 0,5 %. Результаты измерения жидкотекучести приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты исследования влияния примесей на жидкотекучесть нейзильбера МНЦ15-20

№	Содержание примесей в сплаве, % масс				Средняя величина жидкотекучести по 3-м опытам	Среднеквадратичное отклонение, %
	Mn	Fe	Si	Al		
1	0,3	0,3	0	0	50,0	2,08
2	0	0	0	0	53,7	0,00
3	0,3	0	0	0,5	54,7	1,00
4	0	0,3	0	0,5	53,8	2,33
5	0,3	0,3	0,2	0,5	55,8	2,33
6	0	0	0,2	0,5	53,8	0,58
7	0,3	0	0,2	0	69,7	1,75
8	0	0,3	0,2	0	68,8	0,58

Лучшие результаты демонстрируют сплавы под номерами 7 и 8, содержащие 0,2 % кремния без примеси алюминия. Их жидкотекучесть на 14 % выше, чем у сплава без примесей (2 в таб. 23). Худшей жидкотекучестью обладает сплав под номером 1, содержащий примеси железа и марганца. Вероятно, это связано с образованием интерметаллидов системы Mn – Fe, которые препятствуют течению расплава. Жидкотекучесть остальных сплавов практически не отличается от жидкотекучести исходного сплава (№2 в таб. 23).

Для более детального анализа по данным таблицы 23 было составлено уравнение регрессии (фор. 24).

$$Y = 57,54 + 4,5X_3 - 3,0X_4 - 4,21X_1X_2, \quad (24)$$

здесь Y – жидкотекучесть, мм;

X_1 ; X_2 ; X_3 ; X_4 – содержание Mn, Fe, Si, Al (соответственно)

X_1X_2 – смешанный эффект влияния двух компонентов.

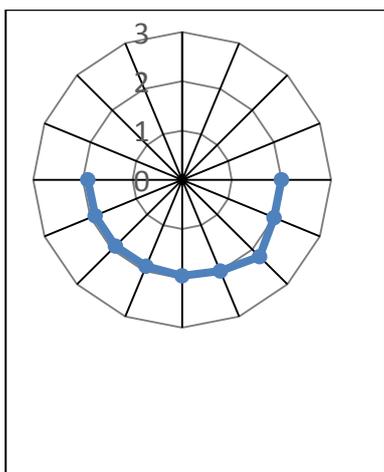
Расчетные данные совпали с экспериментальными результатами. Согласно уравнению (фор. 24), примесь кремния (X_3), которая имеет положительный знак коэффициента, увеличивает жидкотекучесть. Присутствие в расплаве одновременно примесей марганца и железа (X_1X_2) снижают жидкотекучесть нейзильбера. Примесь алюминия (X_4) также снижает жидкотекучесть, что не совпадает с литературными данными.

Исследование микрошлифов сплавов с примесями Si и Al показало, что они находятся в растворе и не влияют на структуру. Это же подтверждает диаграмма состояния (рис. 20).

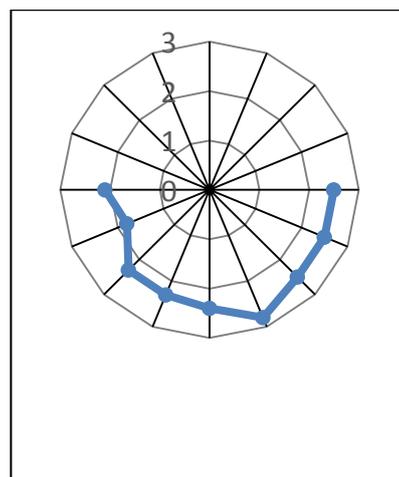
Определение жидкотекучести нейзильбера с примесями Al и Si проводилось как на установке вакуумного всасывания, так и по шариковой пробе. Как видно из рисунка 59, примесь алюминия (б) и Si (в) при указанных содержаниях увеличивают жидкотекучесть нейзильбера на 14%. При этом формозаполняемость, которая определялась по толщине кромки отверстия в образцах (рис. 60) у сплава с добавкой кремния на 15 % выше, чем у сплава с добавкой алюминия. Это связано с высокой прочностью оксидной пленки сплава с алюминием. Исходный нейзильбер (без добавок) не заполнил полость шариковой пробы.



Рисунок 59 – Образцы проб на жидкотекучесть нейзильбера без примесей (а), с добавкой 0,5% Al (б) и с добавкой 0,2% Si (в), полученные по шариковой пробе



а



б

Рисунок 60 – Результаты измерения толщины кромки отверстия в образцах нейзильбера с добавкой 0,2Si (а) и с добавлением 0,5%Al (б), полученные по шариковой пробе с примесями Al и Si

Различие результатов шариковой и пробы вакуумного всасывания вероятно связано с высокой механической прочностью пленки оксида алюминия, которая образуется на поверхности сплава и препятствует его течению по каналу кварцевой трубки диаметром 4 мм. При использовании трубок диаметром 6 мм жидкотекучесть нейзильбера с алюминием составила 109 мм, а с кремнием – 108 мм. Эти результаты согласуются с данными, представленными в литературном обзоре, по которым величина прочности оксидной пленки оказывает значительное влияние на жидкотекучесть сплава в тонких сечениях полости формы (2,5 – 4 мм) [25].

ДТА нейзильбера МНЦ15-20 (рис. 61) показал, что добавление 0,5 % алюминия практически не изменяет температуру ликвидуса сплава, но увеличивает солидус, тем самым уменьшая интервал кристаллизации на 16 °С. Добавка 0,2 % Si значительно понижает температуру ликвидуса на 44 °С, что приводит к снижению интервала кристаллизации на 44 °С.

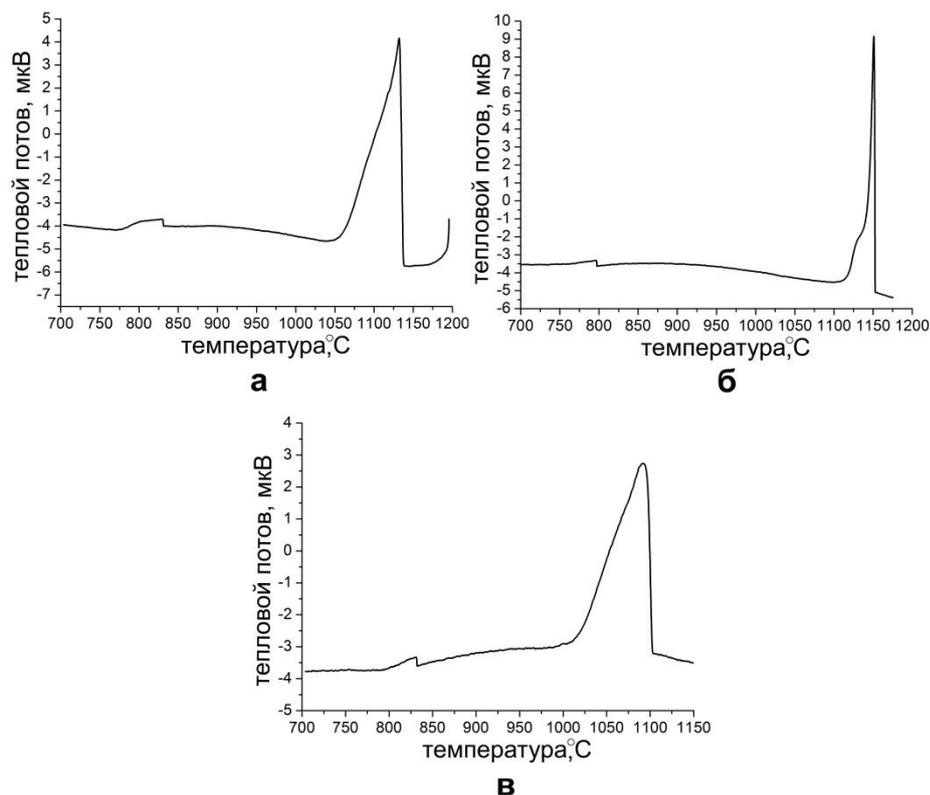


Рисунок 61 – Кривые ДТА нейзильбера МНЦ15-20 без добавления легирующих компонентов (а), с добавлением Al (б) и с добавлением Si (в)

По результатам ДТА были построены графики зависимости темпа кристаллизации от температуры для трёх сплавов нейзильбера: без примесей (1), с добавкой 0,5 % Al (2) и с добавкой 0,2 % Si (3) (рис. 62 а). Зависимости показывают, что пик темпа кристаллизации приходится на первые 30 °С после прохождения точки ликвидуса. После этого темп кристаллизации снижается. Максимальный темп кристаллизации в указанной области у исходного сплава на 27 % выше, чем у сплава с добавкой алюминия (1,65 %/°С и 1,2 %/°С), и на 62 % выше, чем у сплава с добавкой кремния (1,65 %/°С и 0,62 %/°С). Таким образом и та, и другая добавка уменьшает темп кристаллизации, что увеличивает жидкотекучесть на 14 %. Это же видно из построенной на основе кривой ДТА зависимости темпа кристаллизации от количества твердой фракции (рис. 62 б) на участке до 30 % твердой фракции средний темп кристаллизации исходного сплава на 34 % выше, чем у сплава с добавкой алюминия (1,4 %/°С и 0,93 %/°С) и на 64 % выше по сравнению со сплавом, содержащим кремний (1,4 %/°С и 0,5 %/°С).

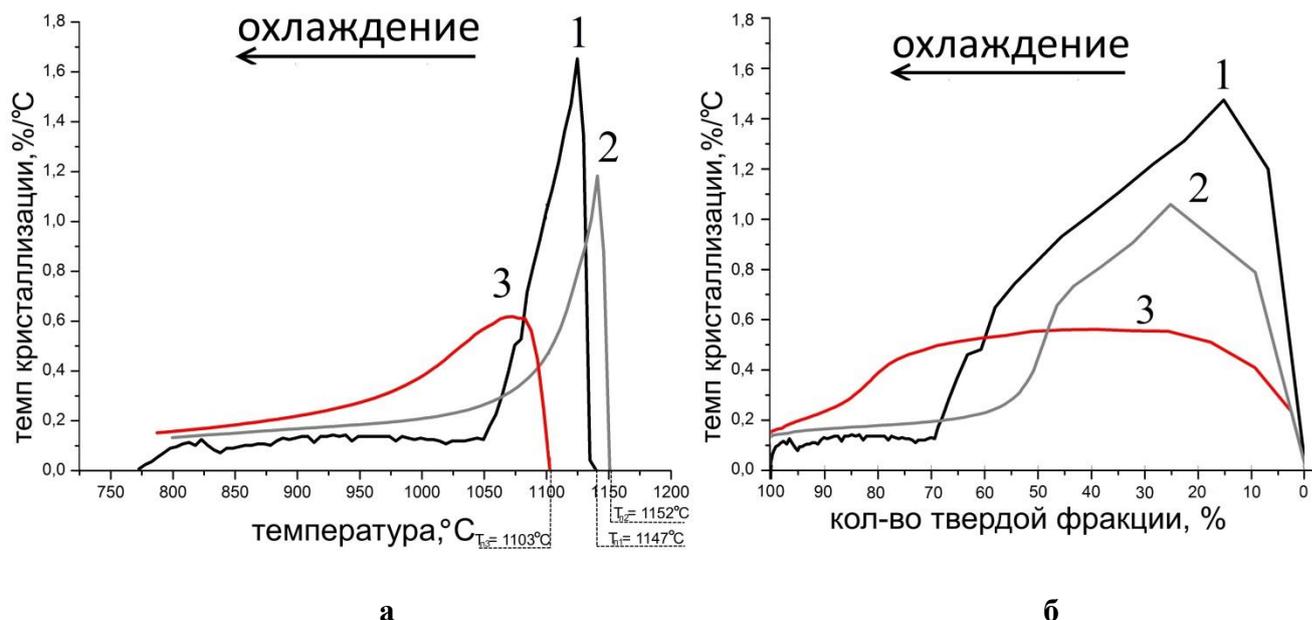


Рисунок 62 – Темп кристаллизации нейзильбера МНЦ15-20 без добавок легирующего компонента (1), с добавкой 0,5%Al (2) и с добавкой 0,2%Si (3)
 а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;
 б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Снижение темпа кристаллизации нейзильбера связано с изменением теплопроводности сплавов. Для определения величины теплопроводности сплавов нейзильбера с примесями Si и Al на установке ВЭ-27НЦ/4 определялась удельная электрическая проводимость, а затем по формуле 25 производился расчет теплопроводности материала.

$$\frac{K}{\sigma} = L \cdot T; \quad (25)$$

где K – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)

σ – удельная электрическая проводимость, См

L – число Лоренца ($2,6 \cdot 10^{-8}$)

T – температура, К

Теплопроводность нейзильбера МНЦ15-20 составила 34,0 Вт/(м·К), при добавлении 0,5 % алюминия – 31,0 Вт/(м·К), а при введении 0,2 % кремния – 27,4 Вт/(м·К). Видно, что теплопроводность сплавов с примесями ниже, чем у ис-

ходного. Это связано с тем, что такие элементы как Al и Si входят в твердый раствор и не образуют самостоятельных фаз. В результате этого теплопроводность снижается. Эти результаты хорошо согласуются с графиками темпа кристаллизации, который показали снижение скорости выделения твердой фракции при легировании расплава, что связано со снижением теплопроводности.

Таким образом, для изготовления тонкостенных отливок следует использовать нейзильбер, содержащий 13,5% Ni, 18% Zn и легированный 0,2% Si. Это позволяет увеличить жидкотекучесть на 23% по сравнению со стандартным сплавом. При этом формозаполняемость увеличивается на 15%, что дает возможность получать более тонкостенные отливки со сложным рельефом. Повышение жидкотекучести нейзильбера за счет увеличения температуры заливки приводит к интенсивному угару цинка.

4.5. Исследование жидкотекучести художественной бронзы БрО6Ц6С2х

Бронза марки БрО6Ц6С2х называется художественной, т.к. она традиционно широко используется для изготовления как крупных, так и небольших художественных отливок. Это обусловлено небольшой линейной усадкой сплава (~ 0,8 %) и способностью точно воспроизводит рельеф формы.

Определение состава бронзы марки БрО6Ц6С2х, обладающей лучшей жидкотекучестью в интервале концентраций, допускаемом ГОСТ 614-97 (таб. 24) проводилось аналогично исследованию жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4 и нейзильбера МНЦ15-20.

Таблица 24 – Химический состав художественной бронзы БрО6Ц6С2х по ГОСТ 614-97.

Сплав	Легировующие элементы, % масс			Примесей не более, %масс				
	Sn	Zn	Pb	Al	Fe	Sb	Si	Сумма примесей
БрО6Ц6С2х	5 – 7	5 – 7	1 – 4	0,1	0,5	0,5	0,05	1,5

Для определения влияния легирующих компонентов, допускаемых ГОСТ 614-97, на жидкотекучесть бронзы БрО6Ц6С2х, был составлен и реализован план типа 2³. Измерение жидкотекучести производилось на установке вакуумного всасывания. Результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты исследования влияния легирующих компонентов на жидкотекучесть бронзы БрО6Ц6С2х

№	Содержание легирующих компонентов в сплаве, %масс			Средняя величина жидкотекучести по 3-м измерениям, мм	Среднеквадратичное отклонение, %
	Sn	Zn	Pb		
1	5	5	4	55,67	1,33
2	7	5	1	57,67	0,33
3	5	7	1	69,67	0,33
4	7	7	4	68,33	1,33
5	5	5	1	55,33	0,33
6	7	5	4	56,33	1,33
7	5	7	4	68,67	0,33
8	7	7	1	68,67	0,33

Лучшей жидкотекучестью обладают сплавы под номерами 3, 4, 7 и 8, жидкотекучесть которых на 18% выше, чем у остальных составов (таб. 25). Они содержат 7 % цинка, что соответствует верхнему пределу, допускаемому ГОСТ 4116-75. При изменении содержания других компонентов сплава (Sn и Pb) жидкотекучесть не изменяется. Это подтверждает составленное уравнение регрессии (фор. 26), согласно которому на жидкотекучесть бронзы оказывает влияние только содержание цинка (X_2). Положительный знак при коэффициенте уравнения X_2 говорит о том, что при увеличении его значения (содержания цинка) параметр Y (жидкотекучесть) будет возрастать. Таким образом, для получения лучшей жидкотекучести, содержание цинка следует поддерживать на верхнем уровне, а олова и свинца на нижнем по ГОСТ 4116-75 (Cu – 5 % Sn – 7 % Zn – 1 % Pb).

$$Y = 62,5 + 6,3X_2, \quad (26)$$

здесь Y – жидкотекучесть сплава, мм;

X_2 – содержание Zn в сплаве, %масс.

Для исследования влияния примесей на жидкотекучесть бронзы был реализован план типа 2^{4-1} . В качестве основы использовался сплав, содержащий 4 % Sn, 7 % Zn и 1 % Pb, поскольку он показал лучший результат в предыдущем опыте. Жидкотекучесть определялась на установке вакуумного всасывания. Результаты представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты исследования влияния примесей на жидкотекучесть художественной бронзы БрО6Ц6С2х

№	Содержание примесей в сплаве, %масс				Средняя величина жидкотекучести по 3-м измерениям, мм	Среднеквадратичное отклонение, %
	Sb	Mn	Al	Si		
1	0,5	0,3	0	0	65,0	1,00
2	0	0	0	0	68,3	0,33
3	0,5	0	0	0,3	69,7	1,33
4	0	0,3	0	0,3	76,7	2,33
5	0,5	0,3	0,1	0,3	77,3	0,33
6	0	0	0,1	0,3	70,0	0,00
7	0,5	0	0,1	0	68,3	2,33
8	0	0,3	0,1	0	68,7	1,58

Лучшей жидкотекучестью обладают сплавы под номерами 4 и 5. Они содержат примеси кремния и марганца. Жидкотекучесть этих сплавов на 12% выше, чем у исходного сплава (№2 в таб. 26). Остальные примеси не показали значимого изменения жидкотекучести. Это подтверждает составленное уравнение регрессии (фор. 27), согласно которому на жидкотекучесть бронзы оказывают влияние примесь кремния и совместно с ним марганец.

$$Y = 67,81 + 2,96X_4 + 2,17X_2X_4, \quad (27)$$

здесь Y – жидкотекучесть сплава, мм;

X_4 – содержание Si в сплаве, %масс;

X_2X_4 – смешанные эффекты влияния Mn и Si при совместном присутствии в сплаве, %масс.

Параллельно исследованию жидкотекучести на установке вакуумного всасывания производилось исследование по шариковой пробе. Испытывался сплав без примесей, и содержащий примеси кремния и марганца по 0,3 %. Результаты представлены на рисунке 63.



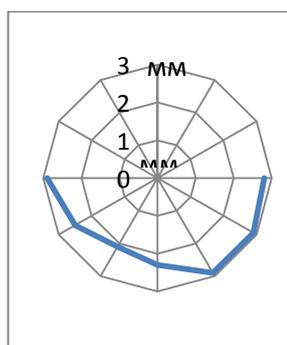
а

б

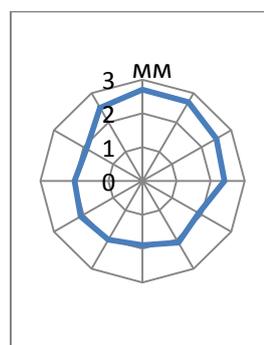
Рисунок 63 – Величина жидкотекучести художественной бронзы без примесей (а) и с содержанием примесей кремния и марганца (по 0,3 %) (б) по шариковой пробе

Площадь отверстия образцов с совместной добавкой марганца и кремния составила $1,54 \text{ см}^2$. Образцы бронзы без примесей, залитые в шариковую пробу не полностью её заполняли.

Результаты исследования формозаполняемости приведены на рисунке 64. Средняя толщина кромки отверстия образцов сплавов с кремнием и марганцем составила 2,18 мм, что на 17% больше чем у сплава без примесей (2,63 мм).



а



б

Рисунок 64 - Толщина кромки отверстия образцов художественной бронзы без примесей (а) и с добавкой кремния и марганца (по 0,3 %) (б)

Макрошлифы, изготовленные из стояков шариковой пробы (рис. 65), показали, что примеси кремния и марганца значительно увеличивают размер зерна бронзы. Для более четкого проявления границ зерен образцы сначала отжигались при 550 °С в течение 1 часа с последующей закалкой в воде, а затем травились 15% водным раствором персульфата аммония. Средний размер зерна сплава без примесей (а) составляет 0,62 мм, а с примесью кремния и марганца (б) – 1,30 мм.

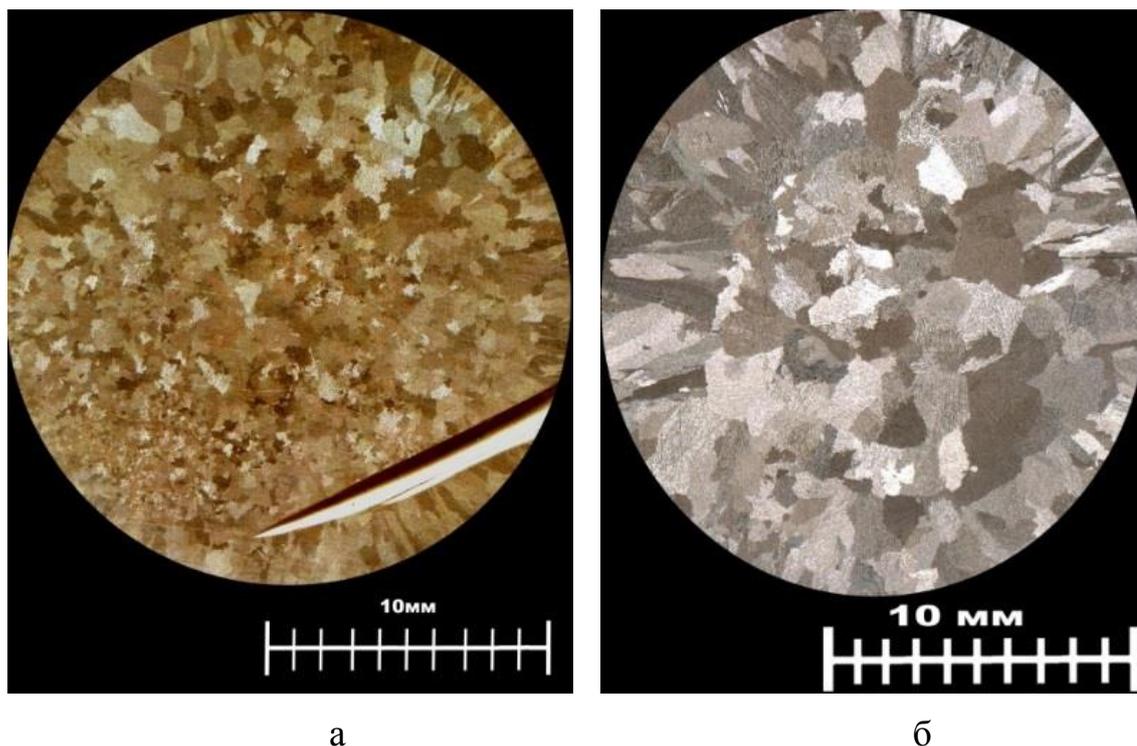


Рисунок 65 – Макроструктура художественной бронзы без примесей (а) и с содержанием кремния и марганца (по 0,3 %) (б)

Такое увеличение размера зерна связано со значительным снижением теплопроводности сплава с примесями, которая рассчитывалась аналогично нейзильберу. Теплопроводность бронзы без примесей составляет 94,2 Вт/(м·К), а с примесью – 63,17 Вт/(м·К).

По результатам ДТА бронзы БрО6Ц6С2х добавки кремния и марганца снижают как температуру ликвидуса, так и интервал кристаллизации на 10 °С (температура ликвидуса исходной бронзы 1047 °С, а с добавлением Si и Mn 1037°С) (рис 66).

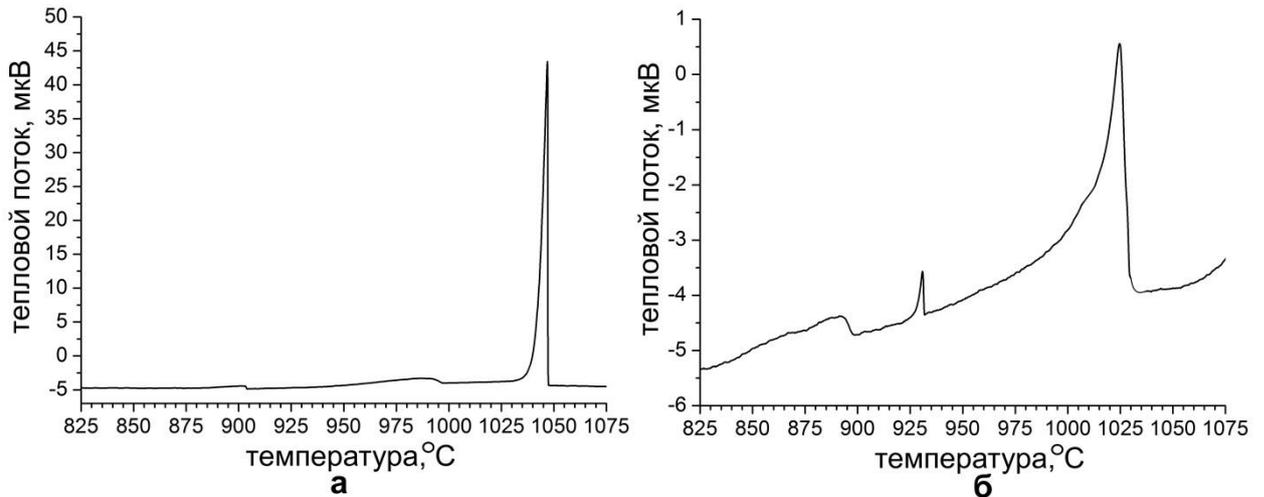


Рисунок 66 – Кривые ДТА бронза BrO6Ц6C2x без добавления легирующих компонентов (а), с совместной добавкой Si и Mn (б)

По результатам ДТА были построены графики темпа кристаллизации сплавов бронзы в зависимости от температуры, исходной (1) и с совместными добавками кремния и марганца (2) (рис. 67 а).

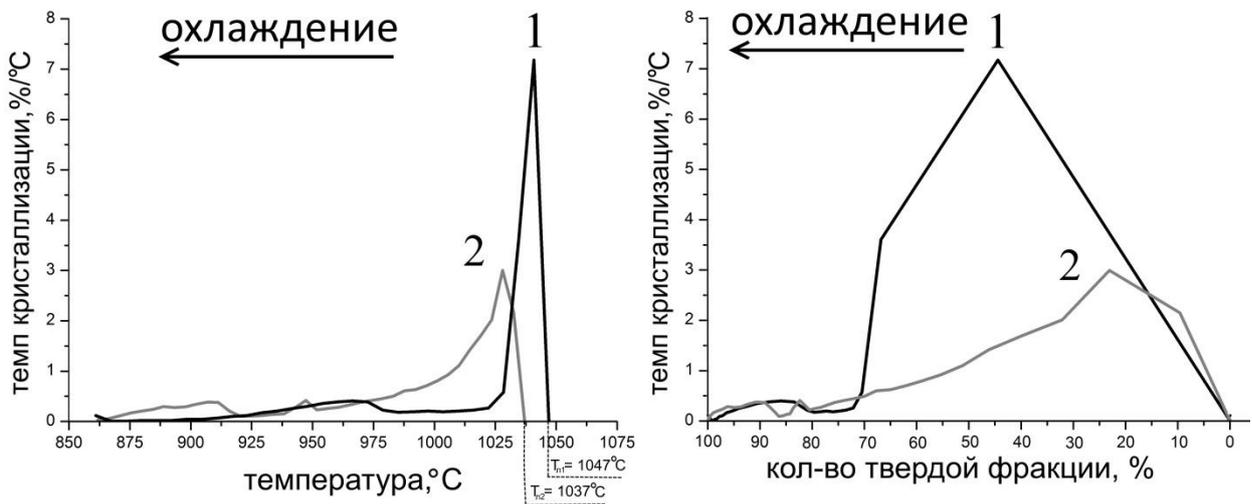


Рисунок 67 – Темп кристаллизации бронзы BrO6Ц6C2x исходной (1) с добавкой 0,3% кремния и 0,3% марганца (2)

а – зависимость темпа кристаллизации от температуры;
б – зависимость темпа кристаллизации от количества твердой фракции.

Как видно из рисунка 67 а, после прохождения точки ликвидуса темп кристаллизации обоих сплавов увеличивается практически линейно и достигает свое-

го максимума за интервал в $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем у исходного сплава темп кристаллизации резко снижается и устанавливается на $0,2\text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ при температуре $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как снижение темпа сплава с добавкой кремния и марганца происходит более плавно, он достигает такого же темпа кристаллизации только при 960°C . Максимальный темп кристаллизации исходного сплава в этом интервале температур на $58\text{ } \%$ выше, чем у сплава с добавкой кремния и марганца ($7,2\text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ и $3\text{ } \%/^{\circ}\text{C}$). Такого уменьшения темпа кристаллизации достаточно для того, чтобы увеличить жидкотекучесть на $12\text{ } \%$. Это подтверждает построенный график темпа кристаллизации в зависимости от количества твердой фракции (рис. 67 б), который показывает, что к моменту выравнивания темпов кристаллизации сплавы содержат по 70% твердой фракции, но в исходном сплаве такое количество выделяется за первые 27°C с начала кристаллизации, а в сплаве с добавками кремния и марганца за $77\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные графики темпа кристаллизации исходного и легированного кремнием и марганцем сплава согласуются с результатами измерения теплопроводности. Аналогично результатам исследования темпа кристаллизации нейзильбера, теплопроводность бронзы без примесей на $32\text{ } \%$ выше, чем у сплава с примесями кремния и марганца ($94,2$ и $63,2\text{ Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{К})$). Это позволяет сделать вывод, что теплопроводность сплава оказывает существенное влияние на скорость выделения твердой фракции. Чем ниже теплопроводность сплава, тем меньше скорость прироста твердой фракции, что приводит к увеличению жидкотекучести.

ГЛАВА V. СРАВНЕНИЕ ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ ИССЛЕДОВАННЫХ СПЛАВОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК В ФОРМЫ ИЗ ХТС

В художественном литье в основном используются кремнистая латунь ЛЦ16К4, нейзильбер МНЦ15-20 и бронза БрО6Ц6С2х. Исходя из технологических особенностей отливки и свойств сплава подбирается определенный способ литья. При выбранном способе литья важно знать их сравнительные данные сплавов по жидкотекучести и заполняемости, как в зависимости от химического состава, так и в сравнении друг с другом. В таблице 27 представлены составы сплавов с максимальной жидкотекучестью (подобранные в работе) и сплавы среднего состава в пределах ГОСТ, полученные с завода изготовителя.

Таблица 27 – Составы подобранных в результате исследования жидкотекучести составов сплавов и стандартных марок, поставляемых с завода изготовителя

№	Марка сплава	Содержание легирующих компонентов, % масс					Содержание примесей, %масс								
		Zn	Si	Ni	Sn	Pb	Al	Sn	Sb	Mn	Fe	Pb	P	Ni	Si
1	ЛЦ16К4 (подобранный состав)	14,7	3,1	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
2	ЛЦ16К4 (стандартный состав)	16,5	3,3	-	-	-	0,01	0,07	-	0,01	0,35	0,09	-	-	-
3	МНЦ15-20 (подобранный состав)	17,8	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
4	МНЦ15-20 (подобранный состав)	17,8	-	13,7	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
5	МНЦ15-20 (стандартный состав)	19,3	-	15,1	-	-	-	-	-	0,05	0,25	-	-	-	0,02
6	БрО6Ц6С2х (подобранный состав)	7	-	-	4,9	1,2	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3
7	БрО6Ц6С2х (стандартный состав)	5,1	-	-	6,1	2,2	0,05	-	0,01	-	0,32	-	-	-	0,01

Сравнение сплавов (таб. 27) по жидкотекучести представлено на рисунке 68. Согласно рисунку 68 лучшей жидкотекучестью среди подобранных составов обладает кремнистая латунь ЛЦ16К4 с добавкой 0,8% марганца. Величина её

жидкотекучести на 20 % выше, чем у стандартного сплава (№2 в таб. 27). Сплав нейзильбера МНЦ15-20 с добавкой 0,2 % кремния (№3) увеличивает жидкотекучесть стандартного сплава (№4) на 17 %. Такое же увеличение жидкотекучести происходит при добавлении 0,5 % алюминия (№5). Совместная добавка кремния и марганца по 0,3 % (№6) к стандартной бронзе БрО6Ц6С2х (№7) увеличивает её жидкотекучесть на 12 %.

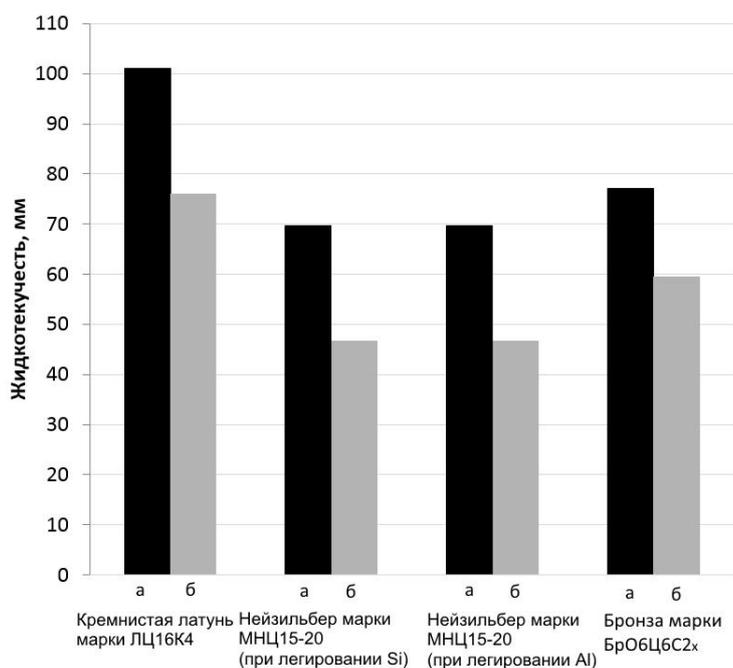


Рисунок 68 - Сравнение жидкотекучести (по вакуумной пробе) подобранных составов (а) со средней величиной жидкотекучести (15 образцов) сплавов, поставляемых с завода изготовителя (ГОСТ) (б)

Если сравнивать жидкотекучести всех исследованных сплавов, что возможно т.к. она определялась при одинаковых условиях на установке вакуумного всасывания, можно отметить, что максимальную жидкотекучесть имеет сплав кремнистой латуни легированный 0,8 % марганца, а сплав нейзильбера и бронзы приблизительно на 25 – 30 % ниже. Все подобранные составы, по сравнению со стандартными имеет жидкотекучесть на 10 – 15 % выше.

Рисунок 68 позволяет в зависимости от способа литья, технологических параметров отливки, её толщине, температуры формы, строения литниковой систе-

мы и др. выбрать наиболее подходящий сплав. Например, в формы из ХТС можно заливать тонкостенные отливки из кремнистой латуни. Однако отливки аналогичной толщины невозможно получить из нейзильбера в формы из ХТС. Для получения таких отливок необходимо использовать формы гипсопесчаные или ЛВМ, которые можно подогреть.

Формозаполняемость сплавов (рис.69), которая оценивалась по толщине кромки отверстия в образце шариковой пробы, показывает, что результаты хорошо согласуются с сравнительными данными рисунка 68. Зная значения формозаполняемости можно установить, какой толщины могут быть залиты у исследованных сплавов при их перегреве в 100 °С над точкой ликвидуса. Например, из кремнистой латуни легированной 0,8 % марганца может быть залита стенка толщиной 1,3 мм в холодную форму из ХТС. При тех же условиях нейзильбер стандартного состава заполнит только 3 мм.

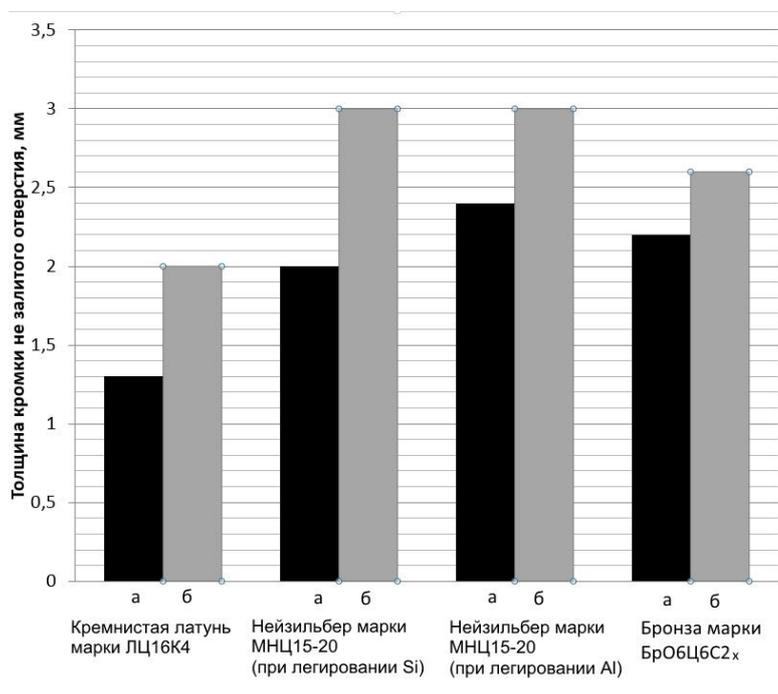
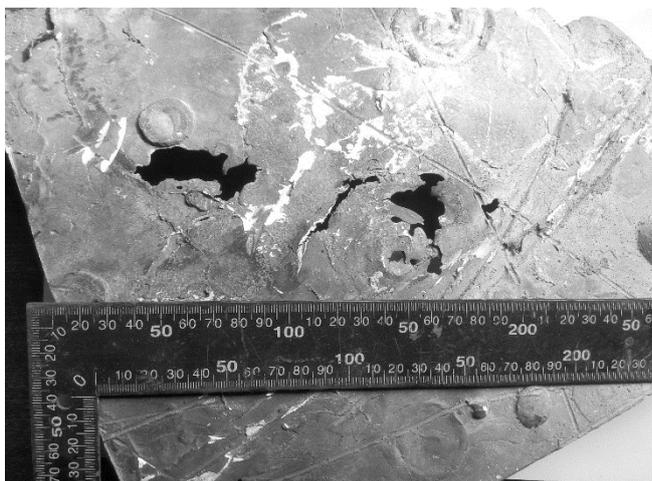


Рисунок 69 - Сравнение формозаполняемости (по шариковой пробе) подобранных составов (а) со средней величиной формозаполняемости (15 образцов) сплавов, поставляемых (ГОСТ) (б)

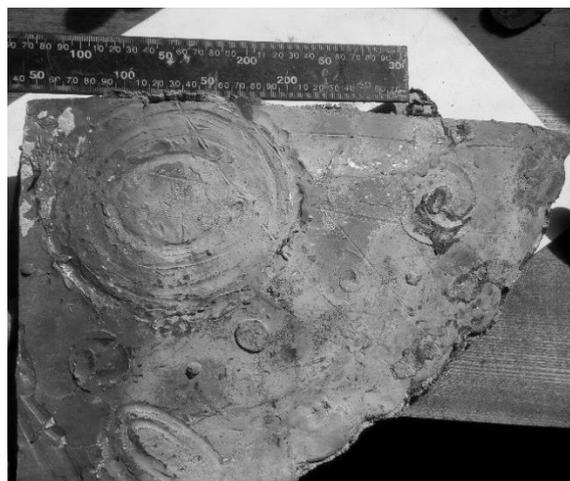
Опираясь на результаты исследования проводили опробование. Изготавливались художественные отливки в формы, которые позволяли моделировать усло-

вия заливки в ХТС с противопригарным покрытием. Использовали оболочки ЛВМ т.к. при изготовлении художественных отливок из ХТС невозможно обеспечить одинаковые литниковые системы. Их изготовление производилось стандартным способом по выплавляемым моделям. Для идентичности модели изготавливались в викинтковые формы, состоящие из двух половинок, что позволяло, получить абсолютно одинаковые модели с равномерной толщиной стенки по всей площади в 7 – 8 мм. Для получения оболочки, на модельные блоки с одинаковым расположением моделей наносилось 4 слоя суспензии на основе готового связующего ГС20ПВ и пылевидного кварца. При этом толщина оболочки составляла 1,3 – 1,7 мм. Вытопка моделей производилась в воде при температуре 90 °С. Формы прокаливались при температуре 700 °С в течение 5 часов. Полученные формы охлаждались и устанавливались в опоку, которая засыпалась ХТС приготовленной на смоле КФ65.

Была изготовлена серия отливок (15 штук) из кремнистой латуни ЛЦ16К4 стандартного (№1 в таб. 27) и подобранного состава (№2 в таб. 27). Заливка производилась в две одинаковые формы при температуре перегрева в 100 °С. Для обеспечения одинакового напора использовалась заливочная воронка. Отливка представитель показана на рисунке 70. Видно, что одна и та же отливка, залитая кремнистой латунию, легированная 0,8% марганца (рис. 70 б), не имеет дефектов, в отличие от отливки, полученной из латуни стандартного состава (рис. 70 а).



а



б

Рисунок 70 – Отливка из кремнистой латуни ЛЦ16К4
а) стандартный сплав; б) подобранный состав

По результатам 15 отливок из сплава стандартного состава 5 имели дефекты, связанные с недоливом металла (33%), тогда, как из выбранного состава все отливки были годные.

Также для наглядности влияния состава сплава на жидкотекучесть изготавливалась серия тонкостенных отливок. Была выбрана модель, которая имеет сечения толщиной до 3 мм. Отливки представители показаны на рисунке 71.

Как видно из рисунка 71 отливки из кремнистой латуни ЛЦ16К4 с добавкой 0,8% марганца не имели дефектов (а), в отличие от отливок из этого же сплава стандартного состава (б). Нейзильбер с добавкой 0,2 % кремния (в) и бронза БрО6Ц6С2х с добавками кремния и марганца (по 0,3 %) (д) не позволили получить целые отливки, однако заполнили полость формы лучше, чем их стандартные аналоги (г, е). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по жидкотекучести (рис. 68) и формозаполняемости (рис. 69).



а



б



в



г



д



е

Рисунок 71 – Отливки, полученные при опробовании подобранных сплавов художественных сплавов

- а) кремнистая латунь с добавкой марганца; б) кремнистая латунь ЛЦ16К4;
в) нейзильбер МНЦ 15 – 20 с добавкой кремния; г) нейзильбер МНЦ15 – 20;
д) бронза БрО6Ц6С2х с добавкой кремния и марганца; е) бронза БрО6Ц6С2х.

На основании проведенных исследований и опробования результатов для изготовления тонкостенных отливок в формы из ХТС можно дать следующие рекомендации:

Для получения качественных художественных отливок в формы из ХТС с высокой чистотой поверхности без пригара и искажения рельефа, противопопригарное покрытие следует наносить не на поверхность формы, а на модель. Для отделения противопопригарного покрытия от модели её следует предварительно покрыть разделительным составом Carmolin Silicon. В качестве противопопригарного покрытия необходимо применять суспензию, состоящую из 1 части готового связующего ГС20ПВ и 2,65 части пылевидного кварца. Такой состав противопопригарного покрытия равномерно распределяется на модели равномерным слоем толщиной 1,5 мм. После этого пульверизатором следует наносить слой смолы КФ65 толщиной 0,3 – 0,5 мм и через 1 минуту засыпать подготовленную ХТС. Как показали исследования, такая технология соединения противопопригарного покрытия с формой из ХТС позволяет получить прочное соединение, что предотвращает пригар и увеличивает качество поверхности отливки с Rz 63 (покрытия) до Rz 25 (с покрытием).

Для заливки тонкостенных художественных отливок в формы из ХТС следует использовать сплавы из кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х составы которых показаны в таблице 28. При получении сплавов с использованием возврата следует стараться по возможности исключить из состава кремнистой латуни примеси Sn и Fe, а из состава нейзильбера – Mn и Fe, поскольку они хоть и не значительно (5 %) снижают жидкотекучесть.

Ориентируясь по данным таблицы 28 и рисунка 68 и 69 можно выбирать способ литья и температуру заливки в зависимости от толщины стенки изготавливаемой художественной отливки.

Таблица 28 - Составы сплавов, рекомендованные для изготовления тонкостенных художественных отливок в формы из ХТС

Марка сплава	Состав, % масс		Жидкотекучесть по пробе вакуумного всасывания, мм	
ЛЦ16К4	Cu – 19 % Zn – 3 % Si – 0,8 % Mn		100	
МНЦ15-20	Cu – 13,5 % Ni – 18 % Zn – 0,5 % Al	Cu – 13,5 % Ni – 18 % Zn – 0,2 % Si	69,7	69,7
БрО6Ц6С2х	Cu – 5 % Sn – 7 % Zn – 1 % Pb – 0,3 % Si – 0,3 % Mn		77	

При контроле сплавов перед заливкой целесообразно использовать установку измерения жидкотекучести методом вакуумного всасывания. Т.к. установка легко монтируется и не требует специального оборудования её можно устанавливать в непосредственной близости к плавильному агрегату, что позволяет быстро проводить измерения. Как показали проведенные исследования этот способ измерения жидкотекучести значительно точнее и чувствительнее чем стандартная спиральная проба. Среднее квадратичное отклонение измерений на этой установке не превышает 2,5%. Аналогичный показатель спиральной пробы составляет 10 – 15%. При использовании сплавов, полученных с завода можно контролировать жидкотекучесть перед заливкой, что позволит корректировать температуру заливки в зависимости от толщины заливаемой отливки.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Предложен механизм взаимодействия суспензии на основе ЭТС со смолой ХТС, который заключается в реакции переэтерификации между пленкой полиэтоксисилоксана на поверхности суспензии и фурфуроловым спиртом содержащимся в смоле. В результате которой пленка разрушается и суспензия смачивает песчинки ХТС, образуя переходный слой.

2. Разработана технология нанесения противопригарного покрытия при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС, которая позволяет получить литую поверхность без пригара, повысить на один класс её шероховатость (с Rz63 до Rz25) и, за счет нанесения противопригарного покрытия на модель, способствует точному воспроизведению её рельефа.

3. Сконструирована установка для определения жидкотекучести методом вакуумного всасывания, обеспечивающая высокую точность измерения, что позволяет улавливать изменение жидкотекучести сплава при его легировании от 0,1 %масс.

4. Показано, что добавление 0,8 % марганца к кремнистой латуни ЛЦ16К4 при перегреве в 100 °С над точкой ликвидуса позволяет получить возрастание жидкотекучести и формозаполняемости на 20%. Это происходит из-за смещения максимального темпа кристаллизации на 17 °С к температуре солидуса, в область где жидкотекучесть сплава практически нулевая.

5. Перегрев в 200 °С над точкой ликвидуса позволяет увеличить жидкотекучесть кремнистой латуни легированной 0,8 % марганца на 34 % по сравнению со стандартным сплавом при минимальном угаре цинка.

6. Установлено, что добавка 0,2 % кремния или 0,5 % алюминия увеличивает жидкотекучесть нейзильбера МНЦ15-20 на 14 %. Это происходит из-за снижения максимального значения темпа кристаллизации, в первые 30 °С после прохождения точки ликвидуса, за счет уменьшения теплопроводности сплава.

7. Установлено, что совместное введение кремния и марганца (по 0,3 %) в бронзу БрО6Ц6С2х увеличивают жидкотекучесть на 12 % а формозаполняемость на 17 % из-за снижения темпа кристаллизации в начальный момент затвердевания на 58 %, за счет снижения теплопроводности сплава.

8. Полученные в результате исследования сравнительные данные по жидкотекучести кремнистой латуни ЛЦ16К4, нейзильбера МНЦ15-20 и бронзы БрО6Ц6С2х позволяют выбрать способ литья и температуру заливки в зависимости от толщины стенки изготавливаемой художественной отливки.

9. Подобранные составы успешно опробованы на производственной площадке УПК «Теплый стан» при изготовлении художественных отливок в формы из ХТС с противопригарным покрытием. В результате были получены тонкостенные (до 8 мм) изделия без дефектов с высокой чистотой поверхности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Малярюв А.И., Солохненко В.В. Современные способы изготовления художественных отливок и примеры их практической реализации // Литейщик России. №1. 2013. с. 16 – 17.
2. Дуюнова В.А., Козлов И.А. Холоднотвердеющие формовочные смеси: перспективы использования при литье магниевых сплавов // Вестник Воронежского государственного технического университета. №112, том 7, 2011. С. 68 – 70
3. Жуковский С. С. Холоднотвердеющие связующие и смеси для литейных стержней и форм: Справочник. – М.: Машиностроение, 2010. – 256с.
4. Прусенко И. Н. Исследование влияния технологических условий подготовки формовочных кварцевых песков на прочностные свойства фурановых стержневых смесей // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления: материалы XV науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 23-24 апр.. 2015 г. Гомель. ГГТУ им. П. О. Сухого, 2015. – С. 123-126.
5. Жуковский С.С., Болдин А.Н., Яковлев А.И., Поддубный А.Н. Технология литейного производства: формовочные и стержневые смеси. – Брянск. БГТУ, 2002. 470с.
6. Боровский Ю.Ф., Шацкий М.И. Формовочные и стержневые смеси 3-е издание доп. и перераб. Ленинград: машиностроение. 1980. 87с
7. Кукуй Д.М., Скворцов В.А., Эктова В.Н. Теория и технология литейного производства. Мн.: Дизайн ПРО, 2000. – 416с.
8. Жуковский С.С., Кузнецов Д.А. Упрочнение холоднотвердеющих смесей силанами // Литейное производство. 1984. №9 С. 18-19.
9. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. – М.: Машиностроение, 1989. 288с.
10. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. М.: Машиностроение, 1987. 221с.

11. Баландин Г.Ф., Физико-химические основы литейного производства. М: машиностроение, 1971. – 224с.
12. Голотенков О.Н. Формовочные материалы. – Пенза: Пенз. Гос. Ун-та, 2004. – 164с.
13. Жуковский С.С., Болдин А.Н., Яковлев А.И., Поддубный А.Н. Технология литейного производства: формовочные и стержневые смеси. – Брянск. БГТУ, 2002. 470с.
14. Сварика А.А. Формовочные материалы и смеси: справочник. – К.: техника, 1983. – 144 с.
15. Рабинович Б.В. Введение в литейную гидравлику, свойства расплавов, особенности течения, литниковые системы. – М: Машиностроение, 1966. – 425с.
16. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов. – М: Metallurgy, 1972. 496с.
17. Иванов В.Н., Карпенко В.М. Художественное литье. – Мн.: Выш. Шк., 1999. – 206с.
18. Гуляев Б.Б., Теория литейных процессов. Л.: Машиностроение 1976.
19. Лившиц В.Б., Казачкова О.А, Навроцкий А.Г. Ковка и литье. Изготовление ювелирных и декоративных изделий. М: Астрель, 2011. 429с.
20. Урвачев В.П., Кочетков В.В., Горина Н.Б. Ювелирное и художественное литьё по выплавляемым моделям сплавов меди. Челябинск: Metallurgy Челябинское отделение 1991.
21. Merton C. Flemings Solidification processing. New York: McGraw – Hill Book Company, 1974. 427p
22. Панкратов С.Н., Семёнов К.Г., Батышев К.А. Влияние микролегирования на литейные свойства меди // Заготовительные производства в машиностроении. 2014, №9
23. Герасимов С. П., Чурсин В. М. Технология, теплотехника и автоматизация металлургического производства/ /Тр. МВМП - М.: Metallurgy.1971.Вып. 11. С. 99-102.

24. Чурсин В. М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы). М.: Металлургия, 1982. - 152 с.
25. Агбалян С.Г., Овсепян Г.С., Карапетян Г.А., Ггалстян А.Ж. Повышение литейных и физико-механических свойств медных сплавов // Материаловедение 2005. №3. С 440 – 446.
26. Панкратов С.Н., Семенов К.Г., Батышев К.А. Влияние малых легирующих элементов на литейные свойства меди // Литейщик России. 2014. №10. С. 30 – 36.
27. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов, 2-е издание. Доп. М.: Наука 1976
28. L. Arnberg, G. Chai, L. Backerud Determination of dendritic coherency in solidifying melts by rheological measurements \ \ Materials Science and Engineering, 1993. № 173. P. 101-103.
29. G. Lang Aluminium 48. 1972 p. 664 – 672
30. C. R. Loper Jr., AFS Trans. 1992 p.533-538
31. Venkateswaran S., Mallya R.M., Seshadri M.R. Effect of trace elements on the fluidity of eutectic Al-Si alloy using the vacuum suction technique. AFS Transactions. 1986. № 94. pp.17-27.
32. Sabatino M. Di., Arnberg L. Effect of grain refinement and dissolved hydrogen on the fluidity of a356 alloy // International Journal of Cast Metals Research. 2005. № 18. P. 181-186.
33. Визавитина А.А. Исследование образования неметаллических включений в кремнистой латуни ЛЦ14К4 и удаление их из расплава с целью получения качественных художественных отливок: диссертация канд. техн. наук, НИТУ «МИСиС», Москва, 2014.
34. Comparison S.A., Birru A.K., Karunakar D.B, Mahapatra M.M. Fluidity of A713 Cast Alloy with and without Scrap Addition using Double Spiral Fluidity Test \ \ World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering Vol:6, №1, 2012

35. L. Arnberg, G. Chai, L. Gackerund Determination of dendritic coherency in solidifying melts by rheological measurements // *Materials Science and Engineering*. 1993. № A173. p. 101-103
36. Куманин В.И., Левшиц В.Б. *Материалы для ювелирных изделий*. М.: Астрель, Кладезь, 2012. – 240 с.
37. Han Q.Y., Xu H.B. Fluidity of alloys under high pressure die casting conditions // *Scripta Mater*. 2005. № 53. S. 7–10.
38. Sweatman K., Nishimura T. The Fluidity of the Ni-Modified Sn-Cu Eutectic Lead Free Solder // Presented at IPC Printed Circuits Expo, APEX and the Desidners Summit. Osaka Japan 2006. S.14-02-1 – 14-02-6.
39. Hua Q., Gao D., Zhang H., Zhai Q. Influence of alloy elements and pouring temperature on the fluidity of cast magnesium alloy // *Materials science and engineering*. 2007. № A44. s.69-74.
40. Akhaze M.N. Comparative Studies of the Fluidity of Some Selected Non-Ferrous Metals and Alloys // *Journal of Energy Technologies and Policy*. 2012. Vol.2, No.5. s. 15-19.
41. Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Волостнов А.В. Влияние модифицирования на затвердевание силуминов, определенное методом вакуумного всасывания // *Литейщик России*. 2009. №7. С. 29-32.
42. Sabatino M. Di., Syvertsen F., Arnberg¹ L., Nordmark A. An Improved method for Fluidity measurement by Gravity Casting of Spirals in sand moulds // *Norway International Journal of Cast Metals Research*. 2005. №18. s. 59-62.
43. Beeley P.R.. *Foundry Technology*. London.: Butterworth & Co. Ltd., 2001. 719 s.
44. Труды 1 Совещания по физико-химическим основам производства стали, 1951г
45. Ю.А. Нехендзи, Н.Г. Гиршович, Е.И. Егоров, «Новый способ определения жидкотекучести сплавов вакуумным всасыванием», – *Заводская лаборатория*», 1955, № 1

46. Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu–Si–Zn system in the copper-rich corner // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2007 № 31. S. 422–427.
47. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2. М.: Машиностроение, 1997. с.1024.
48. Davis J.R. *Asm Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys*. Hardcover: ASM Internatinal., 2001. S. 869.
49. Borggren U., Selleby M. A Thermodynamic Database for Special Brass // *Journal of Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24 No. 2. S. 110 – 121.
50. Doostmohammadi H., Moridshahi H. Effects of Si on the microstructure, ordering transformation and properties of the Cu₆₀Zn₄₀ alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. № 640. S. 401–407
51. Осинцев О.Е, Федоров В.Н. Медь и медные сплавы, отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004.
52. Николаев А.К. Низколегированные медные сплавы. Особенности составов и технологии производства // *Цветные металлы*. 2001. №5. С. 84 – 8
53. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 488с.
54. Тихонов Б.С. Тяжелые цветные металлы: Справочник. М.: Цветметинформация, 1977. 75с.
55. Лившиц В.Б. Художественное литье: Материалы, технология, практика. – М.: РИПОЛ КЛАССИК, 2004. – 192с
56. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н. Технология получения художественных отливок в формы из холодно – твердеющих смесей с облицовочным керамическим слоем // *Цветные металлы*. 2015. №10. С. 8 – 12.
57. Титов А.Ю., Герасимов С.П., Палачев В.А. Технология получения художественных отливок в формы из ХТС с облицовочным керамическим слоем // *Прогрессивные литейные технологии труды конференции* М.: Лаборатория рекламы и печати, 2015. 400с.

58. Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А. Процесс получения керамического слоя на поверхности формы из ХТС // Труды 12 съезда литейщиков России. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. – 520 с
59. Лоханкин А.В. Новые готовые связующие для точного литья // Литейщик России. 2012. № 5. С. 42 – 44.
60. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий: издание второе переработанное и дополненное. М.: Наука 1976. С 279.
61. Frolov V. A., Nikitina E. V. Production methods of evaluating the weldability of permanent joints in aluminium alloys // Welding International. 2007. № 21. P. 64 – 68.
62. Nikitina E. V. The effect of thermal parameters of pressing technology on the gas content of granulated aluminium alloys // Metally. 2004. № 6 p. 58–64.
63. Беккерт М., Клемм Х., Способы металлографического травления. Справочник. М.: Металлургия 1988. С. 400
64. Закоморный О.Г. «болотная идилия» // скульптуры [сайт] 2012. URL: «http://закоморный.рф/netcat_files/341/522/h_4a070d55ff56823101f7d3ce1af36d53»
65. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: гос. научно техническое изд. литературы по черной и цветной металлургии. 1956
66. Hang Li, Jinchuan Jie, Pengchao Zhang, Chunxu Jia, Tongmin Wang, Tingju Li Study on the Formation and Precipitation Mechanism of Mn₅Si₃ Phase in the MBA-2 Brass Alloy // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. 2016. Vol. 47A. p. 2616 – 2624.
67. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: Handbook of Ternary Alloys of Phase Diagrams, 1997, ASM International, Ohio, pp. 9686–9693.
68. Young-Dong Kwon, Zin-Hyoung Lee The effect of grain refining and oxide inclusion on the fluidity of Al – 4.5Cu – 0.6Mn and A356 alloys // Materials Science and Engineering. 2003. № A360. p. 372 – 376
69. L. Backerud, G. Chai, J. Tamminen Solidification Characteristics of Aluminium Alloys // Foundry Alloys. 1990. Vol. 2. AFS, Scanaluminium, Oslo

70. И.А. Груздева, А.В. Сулицин, С.С. Герасимов Изучение заполняемости литейной формы сплавом марки МНЦ 15-20 при литье по выплавляемым моделям // Труды 11 съезда литейщиков России. – Нижний Тагил. УВЗ, 2013. с. 344 – 347.
71. Т.О. Зебзеева, И.А. Груздева, С.С. Герасимов Изучение заполняемости литейной формы сплавом тройной системы Cu-Ni-Zn, легированным оловом и алюминием в условиях литья по выплавляемым моделям // Труды III научно-практической конференции «Наука и образование в области технической эстетики дизайна и технология художественной обработки материалов». СПб.: Изд-во СПГУТД, 2013. С. 95-97.
72. И.А. Груздева, С.В. Брусницын, А.В. Сулицин, Р.К. Мысик, И.В. Ожгихин Влияние добавок на микроструктуру и качество поверхности отливок из сплава системы Cu – Ni – Zn // Теория и технология металлургического производства. 2014. № 1. С. 49 – 50.
73. Галдин Н.М., Чернега Д.Ф., Иванчук Д.Ф., Моисеев Ю.В., Чистяков В.В. Цветное литье: Справочник М.: Машиностроение, 1989. – 528с
74. Зефиоров Н.С. Химическая энциклопедия в 5-ти томах, т.3 М.: Большая Российская энциклопедия, 1998
75. Кудрявуев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // инженерный вестник дона, 2014, №2
76. Андрианов К.А., Соболевский М.В. Высокомолекулярные кремнеорганические соединения, М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1949
77. Ferreira Pinto AP., Delgado Rodrigues J. Consolidation of carbonate stones: influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. J Cult Herit 2012. №13. P. 154–66.
78. Rubio F, Rubio J, Oteo JL. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). Spectrosc Lett 1998. №31. P. 199–219.
79. Mitchell P.C.H., Parker S.F., Ramirez-Cuesta A.J., Tomkinson J. Vibrational Spectroscopy with Neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005.

80. Piacenti F, Carbonell RG, Camaiti M, Henon FE, Puppichini E. Protective materials for stone-effects on stone permeability and gas transport. In: Tabasso Laurenzi, editor. *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Rome: ICCROM; 1995. p. 373–88.
81. Barberena-Fernández A.M., Carmona-Quiroga P.M., Blanco-Varela M.T. Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects // *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 55. P. 145–152
82. Kogoma M, Tanaka K. Application of atmospheric pressure glow plasma: powder coating in atmospheric glow plasma. In: d'Agostino R, Favia P, Kawai Y, Ikegami H, Sato N, Arefi-Khonsari F, editors. *Advanced plasma technology*. Weinheim: Wiley-VCH; 2007. p. 341–52.
83. Топуз В.А. Прогрессивные методы изготовления литейных форм и стержней. РИСХМ Ростов н/Д. 1989.
84. Кукуй Д.М. Теория и технология литейного производства формовочные материалы и смеси. Искусственная сушка горных пород. Мн.: БНТУ, 2005.
85. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. Государственное научно-техническое издательство химической литературы М.: 1960
86. Зефилов Н.С. Химическая энциклопедия в 5-ти томах, т.5 М.: Большая Российская энциклопедия, 1998
87. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия. 1980.
88. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.3. Кн. 1 М.: Машиностроение, 2001. с.872.